

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**LIGAS AMORFAS DE CoP
ELETRODEPOSITADAS: PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS E MORFOLÓGICAS**

Renê Chagas da Silva

Orientador: Prof. Dr. André A. Pasa.

Florianópolis, Julho de 2004.

RENÊ CHAGAS DA SILVA

**LIGAS AMORFAS DE CoP ELETRODEPOSITADAS:
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MORFOLÓGICAS**

**Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Física, Setor de Ciências Físicas e
Matemáticas, Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito parcial à obtenção do
título de Doutor em Física.**

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa.

Florianópolis

2004

A Rose

AGRADECIMENTOS

- A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. André A. Pasa e a Prof. Dra. Maria L. Sartorelli pela orientação e ao empenho dado durante toda a realização do trabalho.
- Ao Prof. Dr. Walther Schwarzacher, pelas contribuições dadas ao trabalho e pela assistência durante o estágio realizado em sua instituição.
- Aos demais membros do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies e do H. H. Wills Laboratory, da Universidade de Bristol, pelas discussões e sugestões e ainda por proporcionar um ótimo ambiente de trabalho.
- Ao Prof. Dr. João Paulo Sinnecker, por disponibilizar seu laboratório e auxiliar nas medidas de magnetoimpedância gigante.
- Ao Prof. Dr. Moni Behar, do Instituto de Física da UFRGS, pela disponibilização do equipamento para a realização de medidas de RBS.
- A Rosélia pela ajuda e companheirismo em todos os momentos bons ou ruins passados durante esse período.
- Aos amigos Piu, Maurício, Rafael, William, Alexandre e Paulo por todas as reuniões e discussões, nem sempre construtivas, mas que contribuíram para manter o ânimo durante o trabalho.
- A minha família, pelo incentivo e apoio dado em todos os momentos.
- A coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física (FSC-UFSC).
- Ao CNPq e CAPES, pelo suporte financeiro, sem o qual não teria sido possível realizar este trabalho, tanto em território nacional quanto estrangeiro.

| | |
|---|------------|
| LISTA DE SIGLAS | VII |
| RESUMO..... | VII |
| ABSTRACT..... | IX |
| 1 – INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 – MAGNETISMO E MATERIAIS MAGNÉTICOS..... | 1 |
| 1.2 – LIGAS AMORFAS | 3 |
| 1.3 – LIGAS AMORFAS DE CoP..... | 6 |
| 1.4 – ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS E LIGAS | 8 |
| 1.4.1 – Eletrodeposição em Semicondutores | 11 |
| 1.4.2 – Eletrodeposição de ligas amorfas de CoP..... | 12 |
| 1.5 - EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL..... | 14 |
| 2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS..... | 17 |
| 2.1 – ELETRODEPOSIÇÃO | 17 |
| 2.1.1 – Preparação do Substrato | 17 |
| 2.1.2 – Sistema de eletrodeposição..... | 20 |
| 2.1.3 - Voltametria | 21 |
| 2.1.4 - Transientes de corrente | 22 |
| 2.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA | 23 |
| 2.2.1 – Análise morfológica de superfície | 23 |
| 2.2.2 - Determinação da composição | 24 |
| 2.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X | 25 |
| 2.4 – ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS) | 28 |
| 2.4.1 – Determinação da Espessura de Filmes Finos | 29 |
| 2.5 - MICROSCOPIA DE PONTA DE PROVA | 33 |
| 2.5.1 - Microscopia de Força Atômica | 33 |
| 2.6 – TÉCNICAS DE MAGNETOMETRIA | 37 |
| 2.6.1 - Magnetometria de Gradiente de Força | 37 |
| 2.6.2 – Construção de um Magnetômetro de Gradiente de Força Alternado | 38 |
| 2.6.3 - Magnetometria de Efeito Kerr..... | 43 |
| 2.7 – MAGNETOIMPEDÂNCIA GIGANTE..... | 46 |
| 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 50 |
| 3.1 - ELETRODEPOSIÇÃO DE CoP EM SUBSTRATOS DE Si E DE Cu | 50 |
| 3.1.1 - Eletrodeposição de CoP em Si | 51 |
| 3.1.2 - Eletrodeposição de CoP em Lâminas de Cu | 62 |
| 3.1.3 - Eletrodeposição de CoP em fios de Cu | 65 |
| 3.2 - ELETRODEPOSIÇÃO DE CoP EM CAMADAS DE CuNi..... | 69 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.1 Obtenção das camadas de CuNi..... | 69 |
| 3.2.2 - Eletrodeposição de CoP nas camadas de CuNi..... | 71 |
| 3.3 – ELETRODEPOSIÇÃO DE CoP EM CAMADAS DE Au/CR E Cu/Au/CR | 77 |
| 3.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA | 80 |
| 3.5 - CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA | 83 |
| 3.5.1 – CoP em Si..... | 83 |
| 3.5.2 – CoP em Cu..... | 85 |
| 3.5.3 – CoP em camadas de CuNi/Si..... | 88 |
| 3.5.4 – CoP em Au/CR/vidro e CoP em Cu/Au/CR/vidro..... | 92 |
| 3.6 – DISCUSSÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS LIGAS DE CoP ELETRODEPOSITADAS | 96 |
| 3.7 – MAGNETOIMPEDÂNCIA GIGANTE..... | 102 |
| 3.7.1 – Magnetoimpedância em CoP sobre lâminas de Cu..... | 102 |
| 3.7.2 – Magnetoimpedância em CoP sobre fios de Cu..... | 106 |
| 3.7.3 – Magnetoimpedância em CoP sobre camadas de CuNi/Si | 109 |
| 3.8 – DISCUSSÃO SOBRE OS RESULTADOS DE MAGNETOIMPEDÂNCIA | 112 |
| 3.9 – ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL | 115 |
| 3.9.1 – Determinação da rugosidade dos substratos..... | 115 |
| 3.9.2 – Determinação da rugosidade dos filmes de CoP..... | 116 |
| 3.10 – DISCUSSÃO SOBRE A ANÁLISE DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL..... | 123 |
| 4 - CONCLUSÕES..... | 125 |
| 5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 128 |
| REFERÊNCIAS..... | 129 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|-------|--|
| AFM | - Atomic Force Microscopy |
| AGFM | - Alternating Gradient Force Magnetometer |
| CVD | - Chemical Vapor Deposition |
| EDS | - Energy Dispersive Spectrometry |
| GMI | - Giant Magnetoimpedance |
| LFFS | - Laboratório de Filmes Finos e Superfícies |
| MOKE | - Magneto-optical Kerr Effect |
| TEM | - Transmission Electron Microscopy |
| SEM | - Scanning Electron Microscopy |
| SQUID | - Superconducting Quantum Interference Devices |
| SPM | - Scanning Probe Microscopy |
| STM | - Scanning Tunneling Microscopy |
| RBS | - Rutherford Backscattering Spectroscopy |
| VSM | - Vibrating Sample Magnetometer |

RESUMO

Este trabalho, desenvolvido na maior parte no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), teve como objetivo principal a preparação e caracterização de ligas amorfas de CoP eletrodepositadas. O trabalho consiste de proposta inserida no cenário atual de pesquisas, aliando o estudo dos conceitos básicos da física com desenvolvimento de novos materiais e métodos de produção compatíveis com o mercado de novas tecnologias. Neste trabalho foram produzidos filmes amorfos de CoP, por eletrodeposição, utilizando diferentes tipos de substratos: lâminas de Si (100) do tipo-n com ou sem uma camada tampão de CuNi; lâminas ou fios de Cu; e ainda camadas de Au/Cr e Cu/Au/Cr depositadas sobre vidro. Os depósitos foram todos realizados através do método potenciostático em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos fixos, utilizando solução única, com baixo valor de pH, contendo H_3PO_3 , H_3PO_4 , CoCO_3 e CoCl_2 dissolvidos em água destilada e deionizada. A temperatura do eletrólito permaneceu em 75 °C durante as eletrodeposições. As ligas foram caracterizadas através de diferentes técnicas experimentais. A estrutura amorfa foi confirmada através de análise de difração de raios X. A caracterização morfológica foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura e revelou filmes formados por grãos homogêneos com aproximadamente 300 nm de diâmetro, uniformemente distribuídos na superfície. A espessura e a composição dos filmes foi definida através de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) e espectroscopia por espalhamento de energia (EDS) e revelaram que a concentração de P permanece entre 15 e 25 at%, sendo que essa concentração diminui à medida em que a espessura dos filmes aumenta. A espessura das camadas foi obtida pelo cálculo da carga eletrodepositada e através de medidas de RBS e foi determinada uma eficiência de 47 % para o processo de deposição. Para caracterização magnética foram utilizados as técnicas de efeito Kerr magneto-ótica e magnetometria de gradiente de força, sendo que o magnetômetro de gradiente de força alternada foi construído no escopo desta tese. Estas técnicas revelaram que a liga apresenta características ferromagnéticas “doces”, e uma dependência da coercividade e da direção de fácil magnetização em relação à espessura dos filmes. Foram realizadas ainda medidas de magnetoimpedância gigante (GMI) que mostraram que a liga apresenta baixo valor de efeito GMI, sendo que os maiores efeitos foram obtidos para os depósitos realizados sobre os fios de Cu. A topografia foi estudada através de imagens obtidas por microscopia de ponta de prova e cálculo da rugosidade superficial. Esse estudo mostrou que a liga amorfa de CoP apresenta baixo valor de rugosidade superficial e que este valor tende a diminuir com o aumento da espessura. Também mostra que o comprimento de correlação não varia significativamente com o aumento da espessura podendo ser esta característica resultado de um possível crescimento colunar, que também pode ser responsável pela variação da direção da anisotropia magnética com o aumento da espessura dos filmes.

ABSTRACT

This work was developed at the Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), with the main objective, the preparation and characterization of electrodeposited CoP amorphous alloys. This research topic is of fundamental interest from scientific and technological point of view. In this work CoP amorphous alloys were produced by electrodeposition, using different types of substrates: (100) n-type Si with or without a CuNi seed layer; sheet or wires of Cu; Au/Cr and Cu/Au/Cr layers deposited over glass. All deposits were carried out potentiostatically in an electrochemical cell of three fixed electrodes, using a single solution with low pH value that contains H_3PO_3 , H_3PO_4 , CoCO_3 and CoCl_2 , dissolved in filtered deionized water. The temperature of the electrolyte remained at 75 °C during the electrodepositions. The alloys were characterized by different experimental techniques. The amorphous structure was confirmed by X ray diffraction analysis. The morphological characterization was achieved by scanning electron microscopy and it revealed films formed by homogeneous grains with approximately 300 nm of diameter, uniformly distributed on surface. To investigate the thickness uniformity, composition and growth rate of the CoP thin films, Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and energy dispersive spectroscopy (EDS), and it revealed that the P contents on films remained between 15 and 25 at% showing decreasing values with the increasing of layer thickness. The thickness of layers was obtained from the electrodeposition charge calculation and by RBS measurements and it was determined a deposition process efficiency of 47 %. Magneto-Optical Kerr Effect (MOKE) and Alternating Gradient Force Magnetometry (AGFM) were employed to investigate the magnetic characterization of CoP films. The alternating gradient force magnetometer was built during the realization of the thesis. These techniques showed that the alloy presents a soft ferromagnetic characteristics and a dependence of the coercive and the easy magnetization direction on the film thickness. The Giant magnetoimpedance (GMI) measurements showed low GMI effect, and the biggest effect were obtained on deposits realized on Cu wires. The topography was studied by images obtained by Scanning Probe Microscopy and superficial roughness calculation. These studies showed that the CoP amorphous alloy presents low superficial roughness value and that this value decreases with the increase of the thickness. It shows that the correlation length doesn't vary significantly with the increase of the thickness; this is consistent with a possible columnar growth. This columnar growth can be responsible by the variation of magnetic anisotropy direction with the increase of thickness of films.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – *Magnetismo e Materiais Magnéticos*

Os fenômenos relacionados ao magnetismo e aos materiais magnéticos foram sempre motivo de intensa investigação, tanto pelo interesse científico, pois o magnetismo permite a aplicação direta dos conceitos da mecânica quântica, da mecânica estatística e do eletromagnetismo, quanto pelo papel fundamental que os materiais magnéticos apresentam no desenvolvimento de novas tecnologias. O desenvolvimento de novas técnicas de preparação e caracterização de materiais sempre foi de fundamental importância para que o interesse em magnetismo fosse renovado. Técnicas como epitaxia por feixe molecular, pulverização catódica, evaporação e eletrodeposição, juntamente com técnicas de litografia permitem a fabricação de estruturas magnéticas nanoscópicas com propriedades físicas e estruturais muito diferenciadas das observadas em materiais magnéticos volumétricos. Sendo o estudo destas estruturas magnéticas de dimensões reduzidas (filmes finos, multicamadas, nanofios, etc.) o principal foco de atenção para a descrição de fenômenos atuais como a magnetorresistência gigante, túnel e balística, a magnetoimpedância e ainda a fabricação de materiais que permitam o controle da coercividade e da anisotropia magnética.

É possível classificar os materiais magnéticos em três classes de acordo com sua aplicação tecnológica: ímãs permanentes, materiais de alta permeabilidade e materiais para gravação magnética. Sendo essa classificação determinada através das propriedades magnéticas do material. O principal fator que determina a aplicação de cada material é seu ciclo de histerese, que representa o comportamento da magnetização do material em função do campo magnético aplicado.

Os ímãs permanentes constituem a aplicação mais antiga dos materiais magnéticos, sendo que sua principal característica é gerar um campo magnético externo permanente. Este tipo de material pode ser encontrado em dispositivos eletromagnéticos e eletroacústicos, instrumentos de medida, equipamentos médicos, componentes de microondas, instrumentos e equipamentos científicos diversos, etc.

Os materiais de alta permeabilidade magnética são utilizados para criar um alto fluxo magnético gerado por uma corrente elétrica ou para produzir uma grande indução magnética, devido a um campo externo. Neste caso os materiais com alta permeabilidade são utilizados principalmente na fabricação de motores, transformadores, geradores e indutores de alta frequência, pois reduzem substancialmente as perdas por correntes parasitas, e são muito empregados em equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas utilizados para telecomunicações e em radares.

Entre os ramos que têm apresentado destaque nesta classe de materiais está o desenvolvimento de ligas amorfas com alta permeabilidade magnética e alta resistência elétrica. Algumas destas ligas têm a característica de apresentarem perdas e permeabilidades semelhantes às apresentadas pelas ligas Fe-Ni, enquanto outras, com alto valor de magnetização, podem servir como material alternativo às ligas de Fe-Si, utilizadas em transformadores, sendo ainda bastante competitivas em relação ao custo de produção em larga escala.

Com a descoberta na década de 90 da magnetoimpedância gigante, que é observada principalmente em materiais com alta permeabilidade magnética e que permite o desenvolvimento de sensores magnéticos de alta sensibilidade, surgiu um novo estímulo para as pesquisas voltadas aos materiais magnéticos amorfos.

A maior expansão na aplicação de materiais magnéticos nos últimos anos aconteceu na área de gravação magnética. A qualidade do material utilizado para esse fim é de fundamental importância para se obter alta fidelidade na gravação, acesso rápido à informação gravada e grande capacidade de armazenamento.

Atualmente há uma grande atividade de pesquisa básica e tecnológica em meios e processos de gravação magnética. Sendo que os principais objetivos são a obtenção de materiais com maior resposta em frequência, maior estabilidade térmica, maior capacidade de armazenamento, melhores propriedades mecânicas e com maior confiabilidade e facilidade de fabricação.

Apesar do grande número de trabalhos envolvendo as propriedades magnéticas de materiais que atualmente são desenvolvidos, muitas questões fundamentais ainda necessitam de uma explicação mais detalhada.

Com exemplo disso podemos citar os efeitos da rugosidade superficial na magnetização do material. Estudos mostram uma forte dependência da rugosidade superficial com as propriedades magnéticas. A formação de campos desmagnetizantes, devido à geração de pólos que se opõe a campos magnéticos externos e efeitos de ancoragem dos domínios magnéticos, ainda são tópicos pouco explorados, mas de grande importância quando se trata de estruturas magnéticas de tamanho reduzido.

Aspectos como estes fazem das pesquisas em superfícies, filmes finos e nanoestruturas envolvendo questões de caráter teórico e aplicado altamente relevantes para os fundamentos do magnetismo de sólidos, bem como, para aplicações em novas tecnologias.

1.2 – *Ligas Amorfas*

Materiais amorfos ou não cristalinos são materiais cuja estrutura atômica (ou molecular) não apresenta periodicidade ou ordem espacial de longo alcance, apresentando apenas ordem estrutural de curto alcance [1]. A figura (1.2.1) compara de maneira simplificada um material cristalino, no caso Si onde é fácil visualizar a periodicidade dos átomos, com um material amorfo o SiO_2 que nesse caso apresenta uma estrutura desordenada tanto entre os átomos de Si quanto para os átomos de O.

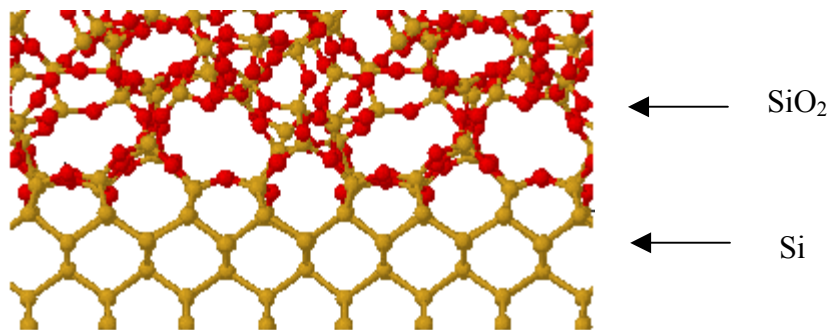


Figura (1.2.1): Comparação representativa entre um material amorfo (SiO_2) e um material cristalino (Si).

Estudos teóricos voltados para materiais amorfos buscam descrever como a inexistência de uma estrutura cristalina orientada influencia as propriedades magnéticas e elétricas desses materiais

Em 1960 Gubanov concluiu que devido ao arranjo cristalino de curto alcance algumas ligas amorfas poderiam apresentar um comportamento ferromagnético [2]. Trabalhos publicados mostraram que a ausência de anisotropia magnetocristalina contribui para que os materiais magnéticos amorfos apresentem características “doces”, tais como, alta permeabilidade magnética, baixo valor de coercividade e alta magnetização de saturação [3].

As principais classes de ligas magnéticas amorfas são as ligas formadas por metais de transição e não metais, e as ligas formadas por elementos terras raras e metais de transição.

Neste trabalho trataremos apenas das ligas da primeira classe. Essa ligas tipicamente apresentam uma composição de 80 at% de Fe, Co, ou de Ni e o restante podendo ser B, C, Si, P ou Al. A presença do metalóide se faz necessária para diminuir o ponto de fusão da liga, e assim possibilitar o esfriamento até a temperatura de cristalização em uma velocidade suficientemente alta para a formação da fase amorfa.

Além de estabilizar a liga em uma fase amorfa, o metalóide se apresenta como doador de elétrons à banda d do metal de transição, alterando significativamente as propriedades magnéticas, tais como, magnetização de saturação e temperatura de Curie.

Os estudos sobre ligas amorfas iniciaram-se a partir do trabalho realizado em 1950 por Brenner A. e Riddell G. E. [4] Neste trabalho a liga de NiP foi eletrodepositada e a análise de difração revelou apenas um pico difuso, caracterizando o estado amorfo do material. Em 1960 Duwez P.; Willens, R. H. e Klement, Jr. W. [5] apresentaram a técnica de resfriamento rápido como método de preparação de ligas amorfas. Nesta técnica a liga no estado líquido é ejetada em uma superfície fria causando uma rápida solidificação. Esse método foi aprimorado em 1969 por Pond Jr. R. e Maddin R. [6] que utilizaram um tambor metálico giratório como superfície de resfriamento, mostrando ser possível produzir ligas amorfas em grandes quantidades com baixo custo.

As primeiras ligas que apresentaram comportamento ferromagnético foram as ligas de Co-Au, produzidas por Mader, S. e Nowick, A. S. [7] em 1965 e Pd (20 at%)-Si

produzidas em 1966 por Tsuei, C. C. e Duwez, P. [8]. Porém, a primeira liga com substancial magnetização e que confirmou as previsões teóricas feitas por Gubanov foi a liga $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$, produzida por Duwez, P. e Lin, S. C. H. [3] em 1967. Esta liga apresentou alta magnetização de saturação, de 7 kG, e um valor relativamente baixo para a coercividade, de 3 Oe. Em 1971, Simpson, A. W. e Brambley, D. R. [9] indicaram que os baixos valores de coercividade eram devido à ausência de anisotropia magnetocristalina nas ligas amorfas. Os altos valores de coercividade, apresentados pela liga amorfa de CoP eletrodepositada (10 – 20 Oe), foram explicados como sendo causados por uma heterogeneidade composicional, demonstrada através da análise por espalhamento de raios-X em baixo ângulo por Chi, G. C. e Cargill III, G. S. [10].

Após a publicação desses resultados um grande número de trabalhos, tanto experimentais quanto teóricos, passaram a ser desenvolvidos, utilizando ligas amorfas com as mais diversas composições [11–13]. Estudos a respeito do efeito da doação de elétrons vindo do metalóide na magnetização e na temperatura de Curie, levaram ao desenvolvimento de ligas com alto momento magnético e alta temperatura de Curie [14–17]. Algumas ligas têm a característica de apresentarem perdas e permeabilidades semelhantes às apresentadas pelas ligas Fe-Ni, enquanto outras, com alto valor de magnetização, podem servir como material alternativo às ligas de Fe-Si, utilizadas em transformadores, podendo ainda ser competitivas em relação ao custo de produção.

Como nos materiais amorfos a anisotropia magnetocristalina é praticamente inexistente, é possível afirmar que o fator que mais contribui para gerar um eixo de fácil magnetização está relacionado à anisotropia magnetoelástica, que surge devido a tensões internas, grãos em formato colunar, gradientes de concentração, etc. gerados durante o processo de produção das ligas.

É também evidente o crescente interesse dos pesquisadores em relação aos efeitos da rugosidade superficial no processo de formação dos filmes finos bem como, nas propriedades físicas dos materiais. Apesar dos inúmeros trabalhos realizados nesta área, poucos resultados foram obtidos a respeito de sistemas amorfos [18,19]. Em trabalho recente Mayr S. G. e Samwer K. [20] estudaram a evolução da rugosidade da ligas amorfas de ZrAlCu , produzidas por diferentes técnicas, identificando como sendo a energia dos átomos no momento da deposição o principal fator para o controle da

rugosidade. Os mesmos autores propuseram um modelo para a morfologia superficial, relacionando-a com as propriedades mecânicas e estruturais do material formador desta camada superficial.

Os materiais amorfos com suas propriedades peculiares são adequados para o estudo da rugosidade, pois a ausência de qualquer ordem cristalina de longo alcance reduz efeitos como deslocamentos de planos cristalinos, tensões mecânicas e a influência do substrato na morfologia dos depósitos para filmes com suficiente espessura. A possibilidade de variar a concentração dos seus constituintes sem alterar as características estruturais de longo alcance do material, facilita um estudo sistematizado das propriedades físicas das ligas amorfas em relação à sua composição.

Uma das desvantagens dos materiais amorfos é a dificuldade de realizar estudos em altas temperaturas, pois em muitos casos a fase amorfa é metaestável e um aumento sensível em sua energia térmica pode levar a cristalização.

1.3 – Ligas amorfas de CoP

As ligas amorfas de CoP têm sido estudadas por mais de cinquenta anos. Desde a primeira deposição realizada por Brenner, muitos trabalhos surgiram com o intuito de explicar aspectos como a dependência do comportamento magnético das ligas em relação à composição, espessura, temperatura e ao campo magnético.

As propriedades magnéticas que caracterizam as ligas amorfas de CoP como um material magnético doce, também contribuem para que esse material se torne interessante tanto do ponto de vista acadêmico quanto do ponto de vista da aplicação tecnológica.

Do ponto de vista acadêmico, a descrição dos mecanismos envolvidos no processo de produção dos filmes e a relação desses mecanismos com as propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e magnéticas tem sido o principal foco de estudo por vários grupos de pesquisa.

Do ponto de vista tecnológico, características como alta permeabilidade magnética, baixa coercividade e baixo campo de saturação presentes nesse material, fazem com essa liga tenha grande aplicação em dispositivos que funcionem com

correntes de alta frequência, pois suas propriedades magnéticas doces contribuem para a redução das perdas de corrente por indução.

A primeira deposição de CoP, foi realizada através do processo de deposição espontânea ou “*electroless*” por Brenner, A. e Riddell, G. E., os quais também desenvolveram o processo eletrolítico para a deposição de ligas amorfas de CoP [4].

Sabe-se que a liga de CoP eletrodepositada apresenta um caráter amorfo para concentrações de P acima de 10 at%, os filmes com concentração entre 7 e 10 at% são parcialmente cristalinos, ou seja, existe uma mistura entre a fase amorfa e cristalina sendo que a fase cristalina aumenta com a diminuição da concentração de P [21].

Vários mecanismos de eletrodeposição já foram propostos, porém nenhum totalmente explicado e aceito, as contribuições dos carbonetos e cloretos normalmente utilizados nos eletrólitos ainda não foram totalmente identificados. Tais mecanismos serão descritos com mais detalhes no capítulo 1.4 desta tese.

Resultados mostraram que as ligas amorfas de CoP eletrodepositadas com corrente constante apresentam uma forte anisotropia magnética, sendo que a origem dessa anisotropia tem sido foco de estudos de vários grupos de pesquisa. A anisotropia magnética em ligas de CoP foi primeiro observado por Cargill III, G. S. e Cochrane, R. W. [22] em 1974 e Chi, G. C. e Cargill III, G. S. [23] em 1975. Estes autores observaram, que em filmes com pequena espessura a anisotropia magnética está preferencialmente na direção paralela ao plano do filme e com o aumento da espessura passa a ser perpendicular ao plano do filme, e atribuíram esse efeito a um possível crescimento colunar gerado durante o processo de deposição. Os mesmos autores identificaram através de medidas de espalhamento de raios-X de baixo ângulo, a presença de regiões elipsoidais referentes a materiais com diferentes densidades. Essas regiões estariam com seu eixo maior na direção paralela ao plano das amostras em filmes com espessura menor que 400 nm e com o aumento da espessura dos filmes o eixo maior dos elipsóides sofreria uma rotação e ficaria em uma direção perpendicular ao plano da amostra.

Porém, baseados em análise de anisotropia como uma função da temperatura Aroca C. et al. [24], obtiveram resultados contraditórios em relação aos modelos já desenvolvidos, concluindo que a principal causa para o surgimento da anisotropia perpendicular não é estrutural.

Apesar disso, a maioria dos artigos publicados nos últimos anos, referentes às propriedades magnéticas de CoP, ainda utilizam a hipótese de crescimento colunar e o modelo descrito por Chi e Cargill, para explicar seus resultados [25-33]. Porém em trabalhos mais recentes alguns autores contestam este modelo [34-36]

Sonnberger, R.; Bestgen, H. e Dietz, G. [34] relacionaram a anisotropia a uma ordem estrutural de curto alcance e também a flutuações na concentração, e não somente na densidade como proposto por Cargill. Essas afirmações estão baseadas em análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) feitas na direção planar das amostras. Porém tais resultados não foram suficientes para descartar a hipótese de crescimento colunar.

Em outro trabalho [35], alguns resultados também obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, revelam a formação de uma estrutura celular ou porosa em filmes finos de CoP (abaixo de 200 nm). De acordo com os autores, os depósitos consistem de regiões ricas em Co (células) imersas em uma matriz com uma densidade menor de átomos de Co e essas regiões teriam uma ordem estrutural de curto alcance. Com o crescimento do filme o hidrogênio seria liberado preferencialmente das células causando a diminuição do volume das mesmas e gerando tensões internas, que estariam diretamente relacionadas com a direção da anisotropia magnética.

Em relação à estabilidade térmica, os estudos indicaram que o material permanece inalterado em temperaturas de até 300 °C. Com tratamento térmico prolongado a cristalização começa a ocorrer na temperatura de 230 °C para amostras com pouca concentração de P (11,5 at% de P). A área da curva de histerese magnética aumenta abruptamente com a cristalização [37].

1.4 – Eletrodeposição de Metais e Ligas

A eletrodeposição é um processo de formação de depósito a partir de uma reação eletroquímica. Através da transferência de carga em uma interface eletrodo/eletrólito ocorrem reações químicas resultando em um material sólido depositado no eletrodo.

A partir do momento em que a técnica da eletrodeposição passou a ser utilizada na produção de filmes finos e multicamadas, ela passou a ter um papel de destaque na

indústria eletrônica com as deposições de materiais condutores ou camadas magnéticas, como por exemplo, a aplicação de Cu eletrodepositado como material de interconexão em circuitos integrados [38], e ainda, ligas magnéticas doces produzidas por eletrodeposição são importantes componentes em cabeçotes de leitura magnética [39,40].

Muitos resultados já mostraram que os filmes finos e multicamadas produzidas por eletrodeposição apresentam qualidade comparável aos produzidos por técnicas conhecidas como, pulverização catódica (*sputtering*), deposição química em fase gasosa (CVD – Chemical Vapor Deposition) ou até mesmo epitaxia por feixe molecular. Além do mais a eletrodeposição se apresenta como sendo uma técnica de baixo custo de implantação e de produção, sendo as deposições na maioria das vezes realizadas a pressão e temperatura ambientes, tornando mais fácil a produção em larga escala, além de a eletrodeposição permitir o controle da espessura das camadas depositadas, sendo possível a deposição de filmes finos, ligas e multicamadas com espessuras extremamente finas, da ordem de monocamadas.

Como desvantagens da técnica, podemos citar o fato de que os eletrodos precisam necessariamente ser condutores, apenas uma parte dos elementos da tabela periódica podem ser eletrodepositados, e que, durante o processo podem ocorrer reações de oxidação ou redução simultaneamente às reações de interesse.

A eletrodeposição está baseada nas chamadas reações de oxi-redução, ou seja, reações do tipo:



onde ox é a espécie oxidada, red é a espécie reduzida, ne^- representa o número de elétrons necessários para reduzir a espécie oxidada. Estas reações ocorrem geralmente na superfície de um eletrodo sólido imerso em uma solução eletrolítica, sendo que a incorporação das espécies reduzidas resulta na formação de uma camada depositada.

A eletrodeposição é normalmente realizada em uma célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica e um conjunto de eletrodos conectados a um equipamento chamado de potenciostato/galvanostato, que controla a corrente e mede o

potencial entre os eletrodos durante as eletrodeposições. O processo de eletrodeposição pode ser dividido em:

- difusão dos íons do volume da solução para perto da superfície do eletrodo;
- transferência de elétrons do eletrodo para os íons;
- adsorção e perda da solvatação dos átomos na superfície do eletrodo formando “adátomos”¹;
- difusão do “adátomo” pela superfície do eletrodo;
- fixação do “adátomo” a um núcleo já formado ou a um defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo;
- incorporação dos “adátomos” e crescimento de uma camada na superfície do substrato.

Estes passos estão esquematicamente representados na figura (1.4.1):

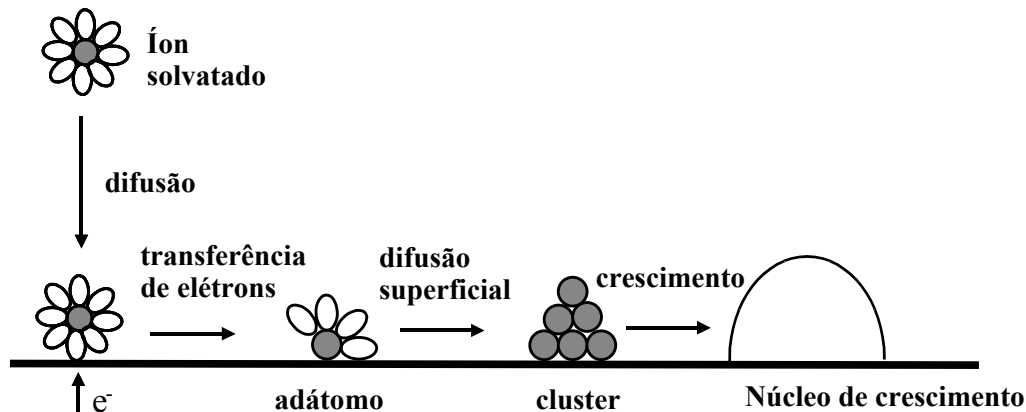


Figura (1.4.1): Etapas do processo de eletrodeposição.

A obtenção de depósitos com as características desejadas é possível através do controle de alguns parâmetros durante a eletrodeposição. Os principais parâmetros a serem controlados são: a concentração das espécies a serem reduzidas/oxidadas; o pH e a temperatura da solução e o potencial ou a corrente de deposição. Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos depósitos. Estes parâmetros agem direta ou indiretamente no processo de

¹ “Adátomo” é um estado intermediário entre o estado iônico da solução e o estado metálico depositado.

eletrodeposição, tendo influência nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos.

1.4.1 – Eletrodeposição em Semicondutores

A eletrodeposição em semicondutores surgiu da necessidade de atrelar a utilização de um substrato de grande interesse tecnológico a uma técnica eficiente e barata de produção de metais e ligas. Porém, a eletrodeposição em semicondutores apresenta aspectos cinéticos e termodinâmicos complexos, o que torna o processo muito diferente da eletrodeposição em metais. Devido a importância tecnológica foram realizados diversos estudos sobre a deposição de metais ou ligas metálicas em substratos semicondutores, alguns deles realizados no LFFS [41-55].

Na eletrodeposição em semicondutores, o processo de troca de cargas na interface eletrodo/eletrolito pode ocorrer via banda de condução, via banda de valência ou através de estados de superfície no eletrodo. No caso dos semicondutores do tipo n, são utilizados elétrons da banda de condução no processo de troca de cargas. Deste modo, as deposições de camadas na superfície deste semicondutor podem ser realizadas a partir de reações de redução sem que ocorra oxidação da mesma, fazendo com que os semicondutores do tipo n sejam usualmente utilizados para eletrodeposição.

Devido ao fato da redução dos íons ocorrer através da banda de condução, o processo pode ser controlado pelo potencial externo, semelhantemente ao que ocorre na deposição em substratos metálicos. Porém a taxa de transferência de cargas em semicondutores é mais lenta devido a menor densidade de elétrons na superfície.

Na maioria dos casos a energia de interação entre semicondutores e metais é relativamente fraca, fazendo com que a deposição ocorra de acordo com o mecanismo de Volmer-Weber, ou seja, a formação e desenvolvimento de ilhas tridimensionais de aglomerados metálicos [56].

Durante a eletrodeposição, ao ser aplicado um potencial suficientemente negativo ao eletrodo de trabalho ocorre o arranjo de todas as espécies carregadas e dipolos existentes na interface eletrodo/eletrolito formando a chamada dupla camada. No caso de eletrodos metálicos a dupla camada é extremamente fina devido à alta densidade de portadores de carga presente no material. Com isso, para que o processo de deposição

em substratos metálicos seja iniciado, é necessário apenas aplicar o potencial correspondente ao potencial de redução da espécie desejada. Por outro lado, se o eletrodo for semicondutor, ocorre a formação da chamada barreira Schottky na interface, que dificulta a passagem dos elétrons do eletrodo e que são responsáveis pela redução dos íons da solução e a formação do depósito. Sendo assim, é necessária a aplicação de um potencial, primeiramente para reduzir essa barreira e então gerar as reações de redução, sendo necessário um maior gasto de energia na deposição em substratos semicondutores do que em metálicos.

1.4.2 – Eletrodeposição de ligas amorfas de CoP

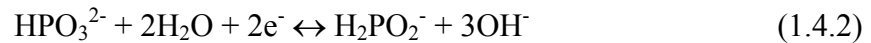
Como já mencionado na seção 1.3 a utilização da técnica de eletrodeposição para a produção da liga amorfa de CoP surgiu já em 1950, desenvolvida por Brenner, A. e Riddell, G. E. [4]. Até aquele momento as ligas de CoP e NiP eram produzidas através da técnica de deposição espontânea (electroless) em elevadas temperaturas. As propriedades dos filmes obtidos atendiam às necessidades, porém devido a alguns fatores como, viabilidade econômica, taxa de deposição muito lenta e incapacidade de controle adequado da composição das ligas, passou-se então ao estudo da técnica de eletrodeposição para a obtenção dos filmes.

Os primeiros estudos teóricos sobre a liga de CoP eletrodepositada visavam descrever o processo de deposição da liga, pois sendo o fósforo um não metal e não condutor, como poderia esta espécie vir a ser eletrodepositada. Já o interesse tecnológico surgiu pelo baixo custo do processo de deposição e pela possibilidade de controle tanto da taxa de deposição quanto da composição dos filmes.

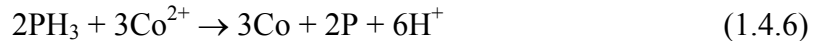
As grandes diferenças entre a deposição por electroless e a eletrodeposição vem principalmente das condições do eletrólito, ou seja, na eletrodeposição normalmente são utilizadas soluções ácidas e com fosfatos como fontes de íons de P, enquanto que nas deposições por electroless as soluções utilizadas na deposição de ligas contendo P, Ni ou Co são a base de amoníacos e a presença de fosfatos impede a redução dos metais. Além disso, ligas de CoP não podem ser obtidas através do processo de “*electroless*” provenientes de uma solução ácida.

Os depósitos de CoP que apresentam superfície brilhante e com boa aderência ao substrato são normalmente obtidos com uma solução contendo ácido fosfórico (H₃PO₄) e fosforoso (H₃PO₃) e ainda cloreto e carbonato de cobalto. Sendo ainda necessário manter a solução em temperatura elevada (entre 50 e 85 °C) e com baixo valor de pH (entre 0,5 e 2,0), pois filmes obtidos com pH muito acima desse valor não apresentam aparência metálica e o crescimento do filme gera a formação de tensões internas; por outro lado, as deposições com pH menor que esse valor apresentam eficiência da corrente muito baixa [4].

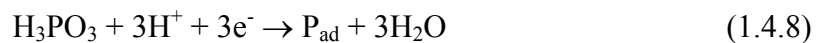
Sabe-se que a eletrodeposição somente do P não é possível de ocorrer. A deposição só ocorre junto com outro metal, em um processo chamado de deposição induzida. Poucos modelos foram propostos para explicar os mecanismos da deposição induzida. Djokić S. S. [56] representou as reações da seguinte maneira:



Em outro trabalho, Fukunaka, Y.; Aikawa, S. e Asaki, Z. [57] propuseram dois modelos possíveis para a eletrodeposição do CoP. O primeiro é uma adaptação do modelo de eletrodeposição de NiP, envolvendo a produção de PH₃ na superfície do catodo. O PH₃ imediatamente reage para reduzir um íon de Co²⁺. Este processo pode ser descrito da seguinte forma:



A segunda proposta do autor pode ser descrita da seguinte maneira:



Apesar de existirem esses modelos, mais pesquisas são necessárias para determinar o real mecanismo de deposição e as reações intermediárias que ocorrem durante o processo.

Mesmo assim muitos trabalhos foram realizados utilizando a técnica de eletrodeposição para a produção da liga amorfa de CoP. Na maior parte deles, foi utilizado o método galvanostático, um eletrólito semelhante ao utilizado por Brenner e os depósitos realizados em substratos metálicos.

Em um trabalho mais recente, foi realizado um estudo da evolução do potencial catódico em relação à densidade de corrente utilizada na eletrodeposição de CoP e da função de cada reagente durante o processo de deposição [59]. Os resultados deste trabalho confirmaram que não é possível se obter depósitos de uma solução contendo apenas fósforo, mas com a adição de carbonato de cobalto, gerou-se um depósito, porém sem aderência e viscoso. Somente com a adição do ácido fosfórico o pH reduziu e o depósito apresentou as características desejadas. Os autores afirmaram que a deposição de cobalto é a reação predominante, porém a função específica do cloreto e do carbonato permanece uma questão em aberto. Eles sugerem ainda que filmes com a composição desejada podem ser obtidos de maneira mais adequada através do controle do potencial de deposição do que da densidade de corrente. Segundo os autores este procedimento evita variações nos parâmetros de deposição durante o processo, que podem ocorrer devido ao consumo dos reagentes ou a dissolução do contra-eletrodo.

1.5 - Evolução da Rugosidade Superficial

Nos últimos anos, muita pesquisa tem sido realizada com o intuito de entender os fenômenos relacionados ao crescimento de materiais sobre um substrato. Os estudos realizados visam a elaboração de modelos simplificados que determinem os processos fundamentais na formação de uma camada, bem como, as características morfológicas da mesma.

Durante um processo de crescimento ou desbaste de uma superfície acontece a chamada evolução da rugosidade superficial, fenômeno que ocorre quando um material é

adicionado ou removido da superfície. Este fenômeno acontece tanto em sistemas macroscópicos como a formação de montanhas ou rachaduras em madeira [59,60] quanto em sistemas de dimensões reduzidas como o cultivo de tumores e deposição de filmes finos por diferentes técnicas [61-66]. A eletrodeposição tem se tornado uma técnica bastante utilizada na produção de materiais para o estudo da evolução da rugosidade, pois permite, de maneira simplificada, o crescimento de camadas em diferentes condições de deposição [67-69].

Os modelos normalmente utilizados para descrever os processos de crescimento e evolução da rugosidade superficial utilizam conceitos da geometria fractal como auto-afinidade e auto-similaridade. Podemos dizer que um material é auto-similar, quando esse objeto é formado por partes similares ao objeto inteiro. Já a auto-afinidade está relacionada à invariância diante de uma variação anisotrópica de escala.

Inúmeros modelos para descrever a rugosidade superficial têm sido desenvolvidos, muitos dos quais gerando superfícies que são estatisticamente auto-afins em um certo comprimento de escala [70]. Conseqüentemente, neste intervalo de largura da superfície, w evolui com l^H , onde l é o tamanho da região a qual w é medido, H é o expoente de Hurst e a rugosidade média quadrática w é definido como sendo:

$$w(l, t) = \sqrt{\langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle} \quad (1.5.1)$$

onde h é a altura da superfície, como representado na figura (1.5.1).

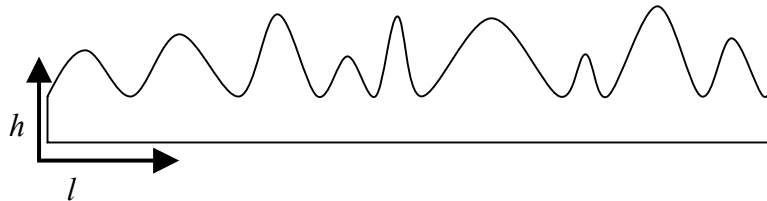


Figura (1.5.1): Representação esquemática de uma superfície indicando os parâmetros h e l utilizados para medir $w(l, t)$.

Para um crescimento iniciando com uma superfície totalmente plana, w é geralmente independente do tempo de deposição t para pequenos valores de l , e independente de l para grandes valores de l , quando evolui com t^β . A intersecção entre os dois tipos de comportamento ocorre em $l = l_c$, que é o aumento máximo de correlação lateral. l_c evolui com $t^{1/z}$ e por consistência, z deve ser igual a H/β . Esta é a dinâmica de escala normal, introduzida por Family-Vicsek, e pode ser representada pela seguinte expressão.

$$w(l, t) = l^H f\left(\frac{t}{l^z}\right) \quad (1.5.2)$$

sendo a função $f(x)$ constante para $x \gg 1$ e varia com x^β quando $x \ll 1$ [71].

A figura (1.5.2) mostra um gráfico típico em escala log-log da rugosidade w em função do comprimento l . Os pontos nos gráficos foram calculados a partir da equação (1.5.1) utilizando dados de uma imagem da topografia obtida por microscopia de força atômica. No gráfico estão indicados os respectivos valores da rugosidade de saturação (w_{sat}) e do comprimento de correlação (l_c).

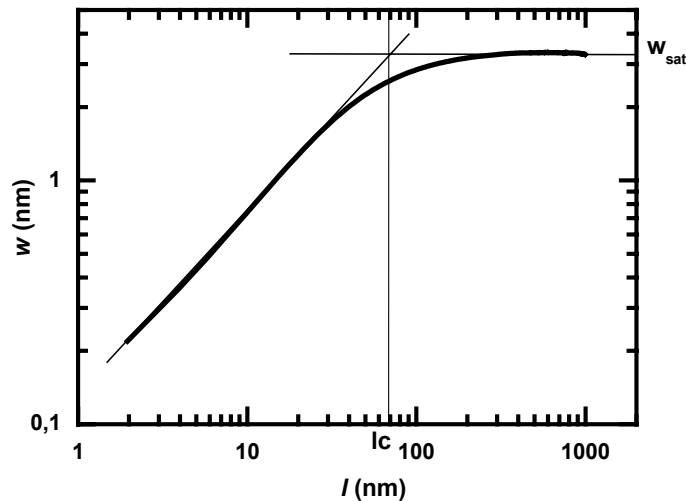


Figura (1.5.2): Gráfico típico em escala log-log da rugosidade w em função do comprimento l .

2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 – Eletrodeposição

2.1.1 – Preparação do Substrato

Neste trabalho foram utilizados diferentes tipos de substratos entre eles: lâminas de Si (100) semicondutoras do tipo n; laminas e fios de cobre e ainda camadas de ouro depositadas por evaporação em laminas de vidro. A preparação de cada tipo de substrato para a eletrodeposição será descrita nessa seção.

Os eletrodos de Si com área média de aproximadamente 1 cm^2 são obtidos da clivagem de lâminas comerciais com resistividade entre 1 e $10 \Omega\text{cm}$, com uma face polida e outra rugosa.

O processo de limpeza do substrato e montagem do eletrodo de trabalho está ilustrado na figura (2.1.1) e segue os seguintes passos.

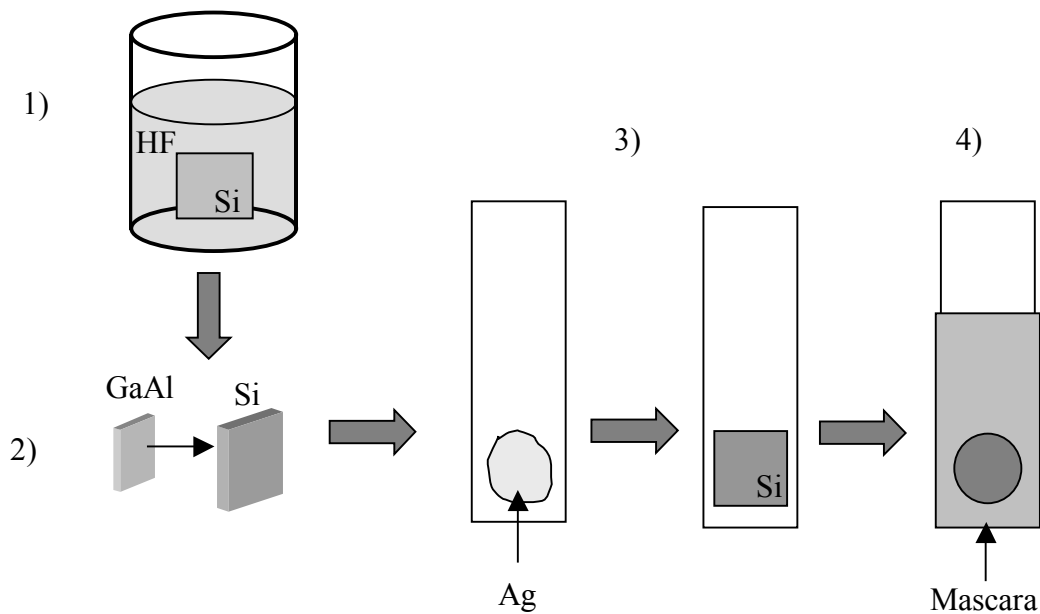


Figura (2.1.1): Processo de limpeza e de preparação do eletrodo de trabalho.

- 1) O primeiro passo para a montagem do eletrodo de trabalho é a limpeza da lâmina em água destilada e em uma solução diluída de ácido fluorídrico 5% para formar uma superfície hidrogenada, hidrofóbica e livre de oxidação.
- 2) O suporte para o Si é uma lamina de aço inoxidável, para garantirmos que ocorra um contato ôhmico e não um contato do tipo Schottky, comum entre um metal e um semiconductor; é aplicado na parte rugosa da lâmina uma camada da liga GaAl.
- 3) A lâmina é então fixada ao suporte através de uma cola condutora a base de Ag.
- 4) O Si é coberto com uma máscara que deixa exposta apenas a área onde é realizada a eletrodeposição; em nosso caso foram utilizadas mascaras com área circular de 0,28 e 0,48 cm².

Para a eletrodeposição de CoP em substratos de Cu, foi necessário um polimento nas lâminas de Cu. Esse polimento foi realizado em duas etapas. Primeiro a lâmina de Cu, com área de aproximadamente 1 cm², foi submetida a um desbaste químico, em uma solução contendo 30 % de HNO₃ dissolvido em água destilada.

Após o polimento químico o eletrodo de trabalho é montado como descrito anteriormente, porém sem a necessidade da utilização da liga GaAl e do enxágüe na solução de HF.

A segunda etapa é o polimento eletroquímico, utilizando a célula eletroquímica e uma solução de H₃PO₄, 70 % diluída em água destilada. Durante o polimento é aplicado um potencial positivo de 1,5 V por um período de 120 s.

Para que fossem obtidos filmes mais espessos foi necessária a utilização de uma camada tampão, pois os depósitos realizados diretamente sobre o Si não apresentaram grande aderência. Então com o intuito de melhorar a aderência dos depósitos de CoP em substratos de Si, foram utilizadas camadas da liga CuNi como uma camada tampão. A eletrodeposição de CuNi é um processo bem conhecido sendo que o controle da composição e da espessura já são bem descritos na literatura.

As camadas de CuNi foram eletrodepositadas através do método potenciostático, com a solução indicada na tabela (2.1) e em temperatura ambiente. O potencial de

deposição utilizado foi de $-1,0$ V vs. SCE, sendo que nesse potencial ocorre a deposição de uma liga com composição de 50 wt % de Cu e 50 wt % de Ni. É importante salientar que nessa concentração esta liga não apresenta características ferromagnéticas, sendo assim, não interfere na caracterização da liga de CoP.

O controle da espessura foi feito através do controle da carga depositada e foram utilizadas camadas com 50, 100, 200 e 500 nm de espessura.

| REAGENTE | CONCENTRAÇÃO |
|---|--------------|
| CuSO ₄ | 3,03 g/l |
| NiSO ₄ +6H ₂ O | 44,93 g/l |
| C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ +2H ₂ O | 55,87 g/l |

Tabela (2.1): Concentração dos reagentes no eletrólito utilizado na eletrodeposição da liga CuNi.

Filmes de CoP foram também eletrodepositados sobre camadas de Au/Cr/vidro e Cu/Au/Cr/vidro, com o principal objetivo de estudar a evolução da rugosidade superficial em relação a espessura dos depósitos.

As camadas de 300 nm de espessura de Au/Cr utilizadas como substrato foram produzidas por evaporação em laminas de vidro, a camada de 50 nm de Cr é necessária para aumentar a aderência da camada de Au ao vidro.

| REAGENTE | CONCENTRAÇÃO MOLAR |
|--------------------------------|--------------------|
| CuSO ₄ | 0,3 M |
| H ₂ SO ₄ | 1,2 M |

Tabela (2.2): Solução utilizada na deposição de filmes de Cu.

As camadas de Cu foram eletrodepositadas sobre as camadas de Au/Cr. A solução utilizada para a deposição de Cu está indicada na tabela (2.2), e as deposições foram realizadas pelo processo galvanostático, com uma densidade de corrente de 12 mA/cm^2

aplicada por 2 minutos, resultando em uma camada de aproximadamente 500 nm de espessura.

2.1.2 – Sistema de eletrodeposição

Para realizar as deposições foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos fixos, sendo um eletrodo de trabalho (ET), onde ocorrem as reações de interesse, um eletrodo de referência (ER) e um contra eletrodo (CE). A distância entre os eletrodos foi a mesma em todos os experimentos. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (SCE), que fornece um potencial de 0.240 V em relação ao eletrodo de hidrogênio. O contra-eletrodo utilizado foi uma lamina de platina. Os eletrodos são conectados ao potenciostato que é totalmente controlado por computador como está sendo mostrado na figura (2.1.2).

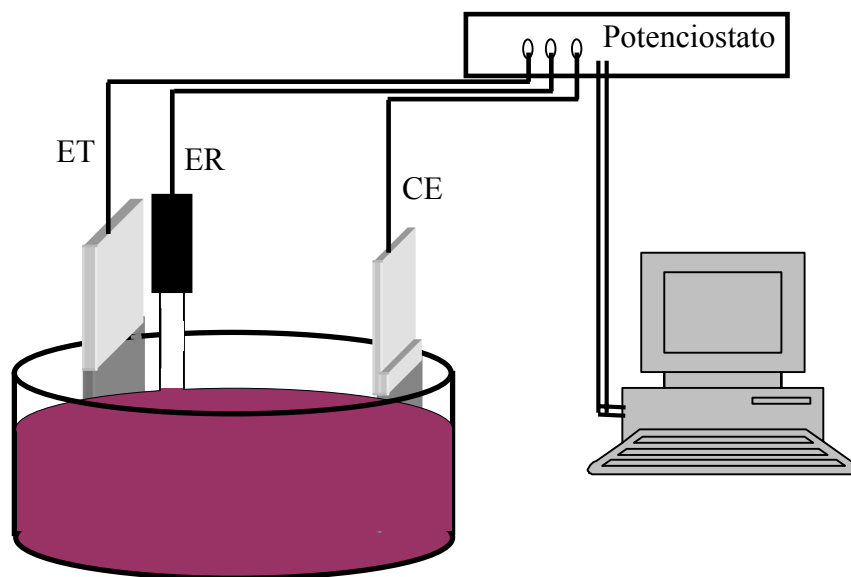


Figura (2.1.2): Representação do sistema de eletrodeposição utilizado.

A célula eletroquímica é montada no interior de um banho térmico o qual contém água com temperatura controlada e que mantém a solução na temperatura desejada.

2.1.3 - Voltametria

Para que possamos conhecer e entender as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho durante a eletrodeposição, utilizamos uma técnica conhecida como voltametria. Nesta técnica, aplicamos um potencial que varia com o tempo, no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência e registramos o valor da corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.

A curva resultante, conhecida como voltamograma, indica em quais valores de potenciais ocorre o surgimento de corrente elétrica como consequência das reações químicas. Na figura (2.1.3) está representado um voltamograma típico para a deposição de metais em substratos semicondutores.

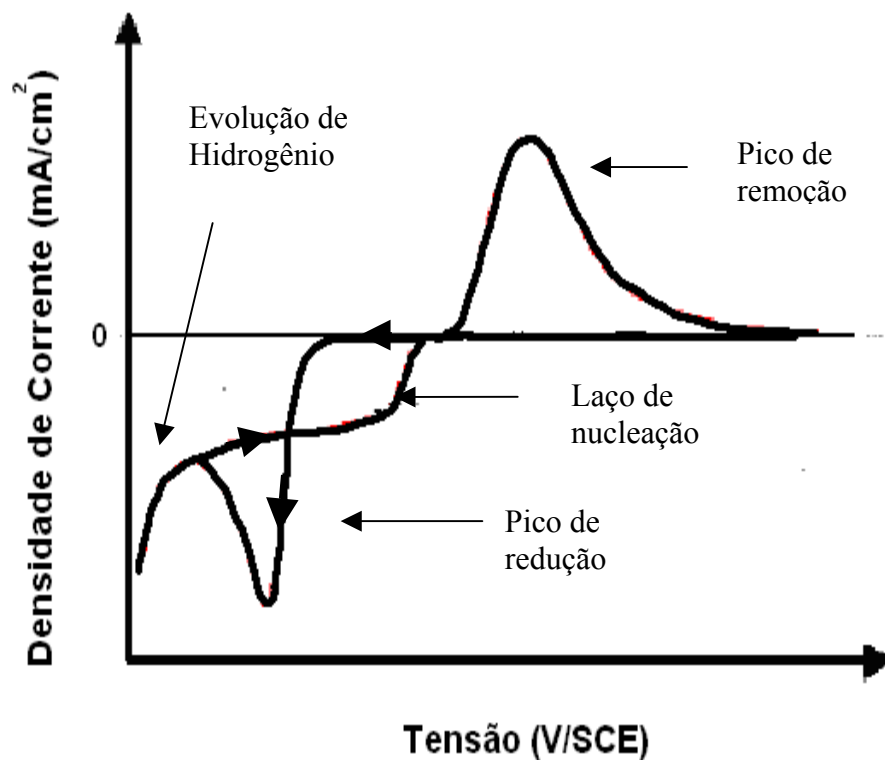


Figura (2.1.3): Voltametria típica para a deposição de metais em substratos semicondutores.

Na região onde a densidade de corrente tem valores negativos estão o pico de redução, que indica em quais valores de potencial ocorrem as reações, e o pico que indica a ocorrência de evolução de hidrogênio. No caso da região com densidade de corrente positiva ocorre o chamado pico de oxidação, indica que está ocorrendo oxidação ou remoção de material do eletrodo.

2.1.4 - Transientes de corrente

A eletrodeposição pode ser realizada de duas maneiras: pelo método galvanostático ou pelo método potenciostático. No método galvanostático é aplicada uma corrente constante entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, e registra-se o potencial no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. No método potenciostático aplica-se um potencial constante no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, e a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo é registrada.

Neste trabalho o método potenciostático foi utilizado para realização de todas as deposições, sendo que filmes com diferentes espessuras foram obtidos variando-se o tempo de cada deposição.

A curva de corrente em função do tempo, obtido durante a eletrodeposição potenciostática é chamada de transiente de corrente. A importância de se obter o transiente de corrente está no fato de que através da integração dessa curva podemos obter a carga total (Q) gerada durante a eletrodeposição, e com isso calcularmos a chamada espessura nominal do depósito, ou seja,

$$Q = \int_0^t i dt, \quad (2.1.1)$$

$$h_{nom} = \frac{Q}{nedA}, \quad (2.1.2)$$

onde, h_{nom} é a espessura nominal do depósito, n é o número de elétrons envolvido na reação, e é a carga do elétron, d é a densidade do material e A é a área do eletrodo.

Essa equação resulta na chamada espessura nominal, que tem esse nome por não descartar reações que podem ocorrer no eletrodo e que não resultam em depósito, sendo que a mais freqüente é a evolução de hidrogênio. Devido a isso é aconselhável obter a espessura real do filme por outra técnica experimental e assim poder determinar a eficiência do processo de eletrodeposição. Ou seja, a eficiência é dada por:

$$Efic = \frac{h_r}{h_{nom}} \times 100\% \quad (3)$$

Neste trabalho a espessura real dos depósitos foi determinada através de medidas de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford, técnica que será descrita com mais detalhes na seção 2.4.

2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Para investigar a morfologia superficial dos depósitos foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*). Através desta técnica foram obtidas imagens da morfologia dos filmes e realizadas análises a respeito da concentração dos elementos contidos nos depósitos.

2.2.1 – Análise morfológica de superfície

A análise morfológica de superfície, realizada em um microscópio eletrônico de varredura (SEM), é obtida através de imagens da superfície da amostra construídas a partir da captação de elétrons secundários provenientes do material, ou seja, quando um feixe de elétrons de alta energia (entre 20 e 30 KeV) é focalizado em um ponto da superfície de uma amostra, causa a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que em um SEM são coletados, convertidos em pulsos elétricos e amplificados

para fornecer um sinal elétrico. Para construir uma imagem completa da superfície o feixe de elétrons varre a área da amostra a ser analisada.

Os elétrons gerados pela interação entre o feixe incidente e a amostra podem ser divididos em três tipos, elétrons retroespalhados, secundários e Auger. Para a formação de uma imagem são utilizados principalmente os elétrons secundários.

Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia (abaixo de 50 eV) formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido a interação com os elétrons primários de alta energia que incidem na superfície da amostra. A quantidade de elétrons secundários gerados na amostra em relação ao feixe incidente é proporcional ao ângulo de incidência do feixe e a normal a superfície. Os elétrons secundários são atraídos até o detector que é mantido positivamente carregado. O contraste da imagem é obtido pelo número de elétrons secundários captados pelo detector.

2.2.2 - Determinação da composição

Para a determinação da composição dos depósitos foi usada a técnica EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Quando um elétron de uma camada interior de um átomo é arrancado por um elétron de alta energia do feixe incidente, o átomo pode retornar ao seu estado de energia original com o deslocamento de um elétron de uma camada mais externa para a camada interior vaga. Neste processo, existe liberação de energia que é acompanhada ou pela emissão de um fóton ou pela emissão de outro elétron. A emissão de fóton resulta no espectro característico de raios X e a emissão de elétrons é conhecida como efeito Auger. Tanto as energias dos fótons quanto dos elétrons são características dos elementos que os gerou, possibilitando uma análise química do material.

Comparando a intensidade dos raios X emitidos é possível determinar os elementos contidos bem como, a concentração relativa de cada elemento presente no material. Com essa técnica é possível analisar regiões com até 1 μm de diâmetro.

Neste trabalho a análise química foi realizada através de informações obtidas da emissão de raios X.

2.3 - Difratometria de Raios X

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. No caso de um material cristalino, a seqüência ordenada e periódica de átomos pode ser observada como um conjunto de planos chamados de planos cristalográficos. Para a ocorrência de difração de raios X é necessário que o comprimento de onda do feixe incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material a ser analisado. A incidência de um feixe de raios X causa o espalhamento de radiação em todas as direções, porém somente a radiação espalhada em um certo ângulo característico causa uma interferência construtiva e conseqüentemente a difração [72].

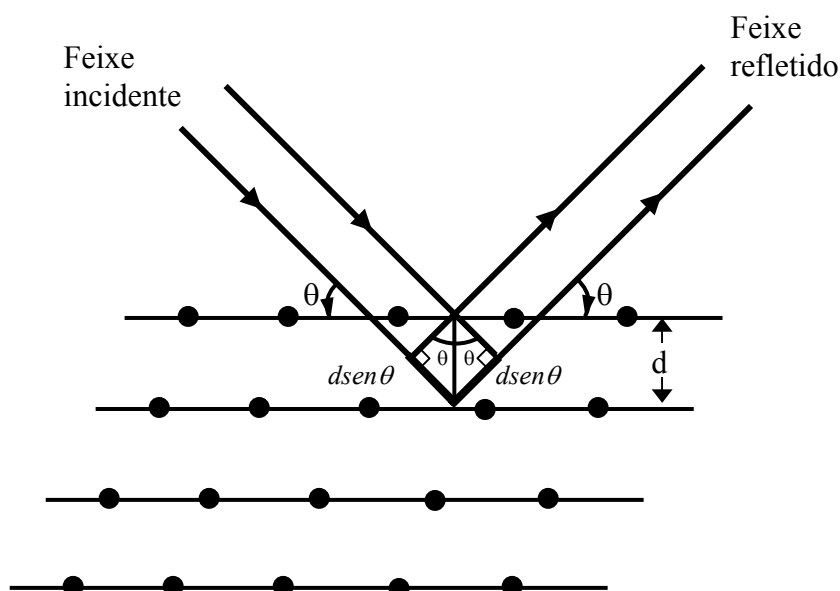


Figura (2.3.1): Representação da condição de difração de Bragg.

A figura (2.3.1) ilustra a reflexão do feixe de raios X incidente por dois planos cristalinos separados por uma distância d . A diferença de caminho entre os dois raios do feixe é $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência do feixe², e para que os raios interfiram

² O ângulo de incidência na difratometria de raios X é convencionalmente medido em relação ao plano de reflexão e não à normal ao plano, como normalmente é feito na ótica. Sendo assim θ é somente metade do ângulo de deflexão do feixe incidente.

construtivamente, esta diferença de caminho deve ser um número inteiro do comprimento de onda. Esta condição de difração é estabelecida pela chamada lei de Bragg que pode ser expressa da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.3.1)$$

onde n é a ordem de difração, e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

A produção de um feixe de raios X ocorre quando elétrons muito rápidos colidem com a matéria. Neste caso um elétron de alta velocidade pode remover um elétron do caroço de um átomo, ionizando assim o átomo em questão. Com isso um elétron de uma camada mais externa se desloca para essa posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios X característico do átomo envolvido nesta transição eletrônica.

Para a geração de raios X são utilizados os chamados tubos de raios X, que se constituem de uma ampola de vidro selada e a vácuo, onde um filamento metálico é aquecido pela passagem de corrente, liberando elétrons. Estes elétrons são acelerados por uma diferença de potencial, até atingir o material alvo, ou anodo. Os anodos mais utilizados são os de cobre, ferro, molibdênio, os quais produzem radiação com comprimento de onda entre 0,5 e 2,5 Å.

Um espectro de raios X de um certo material é obtido através da medida da intensidade do feixe de raios X refletido por uma amostra em relação ao ângulo do feixe incidente com a amostra.

Como exemplo de um espectro típico de raios X, na figura (2.3.2) é mostrado o espectro obtido para uma amostra de Au(300 nm)/Cr(50 nm) depositada sobre vidro. A medida foi realizada utilizando raios X com comprimento de onda de 1,54 Å ($K\alpha$ do Cu) e o ângulo 2θ do feixe refletido variou entre 10 e 110°. Esse filme foi utilizado como substrato para eletrodeposição de alguns filmes de CoP como foi descrito no início deste capítulo.

O gráfico está mostrando a intensidade (em escala logarítmica) do feixe refletido em relação ao ângulo de deflexão 2θ . Os picos indicam os ângulos que satisfazem a condição de difração descrita pela lei de Bragg. A intensidade diferente de zero medida em todo intervalo de varredura e que aparece na parte inferior do espectro, é relativa ao

substrato de vidro. Neste caso por se tratar de um material amorfo, ou seja, não apresentar uma distribuição cristalina ordenada, não apresenta ângulo específico que satisfaça a condição de difração de Bragg, o que resulta em um sinal de baixa intensidade detectado em todo intervalo de varredura.

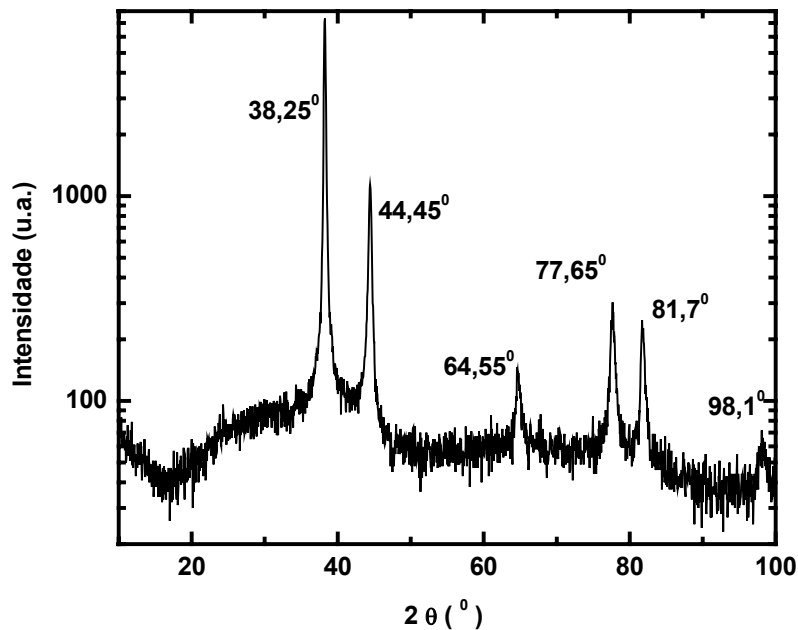


Figura (2.3.2): Espectro de raios X obtido para um filme de Au(300 nm)/Cr(50 nm) depositado sobre um substrato de vidro, utilizando radiação de Cu.

O material estudado neste trabalho se trata de uma liga amorfa, sendo que a utilização da técnica de difratometria de raios X tem o intuito principal de verificar o caráter amorfo dos filmes, bem como identificar a presença de impurezas ou a formação de aglomerados cristalinos nas amostras.

2.4 – Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Com o intuito de determinar a espessura das amostras e a concentração dos elementos presentes, foi utilizada neste trabalho a técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy). Nesta técnica partículas alfa (^4He) monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, as partículas são retroespalhadas e sua energia é medida em um detector. Uma representação da técnica RBS é mostrada na figura (2.4.1).

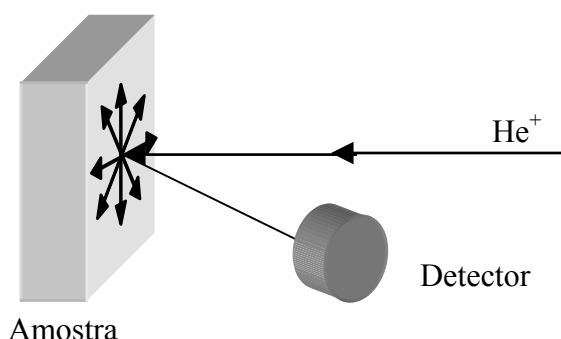


Figura (2.4.1): Representação da técnica de espectroscopia retroespalhamento Rutherford.

Considerando o fato de que a energia das partículas detectadas depende da profundidade de penetração na amostra até que ocorra uma colisão e o retroespalhamento e da massa dos átomos com os quais colidir, torna-se possível identificar esses átomos através da redução da energia da partícula espalhada e ainda, com a medida do número de partículas detectadas em relação ao número de partículas incidentes é possível determinar a densidade de átomos na amostra.

A profundidade de penetração na amostra até o local onde ocorreu a colisão, pode ser determinada a partir da perda de energia sofrida pela partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria ele perde energia devido às inúmeras colisões com os elétrons no material; sendo assim, a perda de energia é diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no

interior da amostra, e com isso é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada com o local em que ocorreu a colisão.

2.4.1 – Determinação da Espessura de Filmes Finos

Para a determinação da espessura de um material através da técnica de RBS é necessário primeiramente, considerar uma camada constituída de átomos idênticos de massa M , e espessura Δx , depositada sobre um substrato de qualquer natureza com átomos de massa m . A energia E_1 das partículas espalhadas pela superfície será:

$$E_1 = K_M E_0, \quad (2.4.1)$$

onde E_0 é a energia das partículas incidentes e K_M é o fator cinemático da colisão. A energia das partículas espalhadas na profundidade Δx por átomos de massa M será:

$$E_2 = K_M E_0 - \Delta E, \quad (2.4.2)$$

onde ΔE é a quantidade de energia perdida pelas partículas durante a trajetória no interior da amostra. O fator cinemático K_M é expresso por:

$$K_M = \frac{\left[m \cos \theta + (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \right]^2}{(M + m)^2}, \quad (2.4.3)$$

onde θ é definido como mostrado na figura (2.4.2).

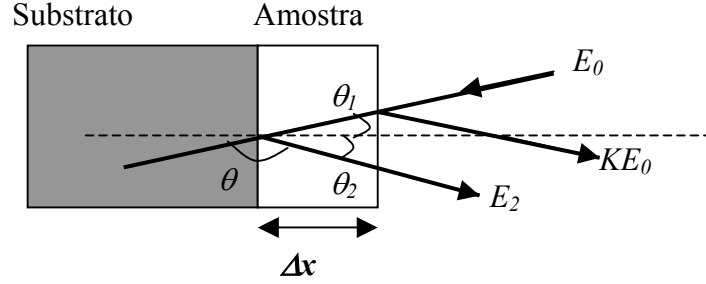


Figura (2.4.2): Representação do feixe incidente com energia E_0 e dos feixes retro-espalhadas com energias E_1 e E_2 na superfície e após percorrer a trajetória Δx no interior da amostra, respectivamente, e os ângulos correspondentes.

Considerando que a perda de energia por unidade de comprimento (dE/dx) das partículas ao atravessarem o material seja constante e calculando a perda de energia das partículas com energia E_0 durante o trajeto de entrada e KE_0 durante o trajeto de saída, torna-se possível determinar a energia E das partículas antes de colidirem na profundidade Δx e a quantidade de energia ΔE perdida pelas partículas. Ou seja:

$$E = E_0 - \frac{\Delta x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0}, \quad (2.4.4)$$

$$E_2 = K_M E - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \quad (2.4.5)$$

Substituindo essas equações na equação (2.4.2) e isolando ΔE obtém-se:

$$\Delta E = \Delta x \left[\frac{K_M}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \right], \quad (2.4.6)$$

ou

$$\Delta E = N \cdot \Delta x \cdot [\varepsilon_0], \quad (2.4.7)$$

onde N é a densidade atômica do material e $[\varepsilon_0]$ é o fator de seção de choque de freamento definido por:

$$\left[\varepsilon_0 \right] = \frac{K_M}{\cos \theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(K_M E_0), \quad (2.4.8)$$

onde $\varepsilon(E_0)$ e $\varepsilon(K_M E_0)$ são as seções de choque de freamento expressas por:

$$\varepsilon(E_0) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad \text{e} \quad \varepsilon(K_M E_0) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_M E_0} \quad (2.4.9)$$

O resultado de uma medida de RBS é o chamado espectro RBS, que é um gráfico da intensidade em função da energia das partículas detectadas. Um espectro RBS é na realidade um histograma onde o eixo das energias é dividido em 512 ou 1024 canais, sendo que cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia.

Na figura (2.4.3) está ilustrado um espectro de RBS de uma amostra de CoP. No espectro H_{Co} , H_P e H_{Si} representam a altura do patamar do cobalto, do fósforo e do substrato de Si, respectivamente. ΔE é a quantidade de energia perdida pelas partículas alfa retro-espalhadas pelos átomos das respectivas espécies após terem percorrido a distância Δx no interior do filme. $K_{Si}E_0$, $K_P E_0$ e $K_{Co}E_0$ são os valores de energia das partículas espalhadas na superfície.

Para determinarmos a espessura do filme (Δx) é necessário ainda saber o valor da densidade atômica dos materiais, a seção de choque de freamento e o fator cinemático (K), todos facilmente obtidos na literatura [73]. Com todos esses dados é possível fazer uma análise completa dos dados experimentais, utilizando para isso o programa RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program), que consiste em uma série de sub-rotinas na linguagem FORTRAN, designada para análise de dados e simulações de espectros de Retroespalhamento Rutherford [74]. Este programa foi desenvolvido na Universidade de Cornell, pelo grupo de pesquisa de Dr. J. M. Mayer sendo comercializado pela firma Computer Graphic Service.

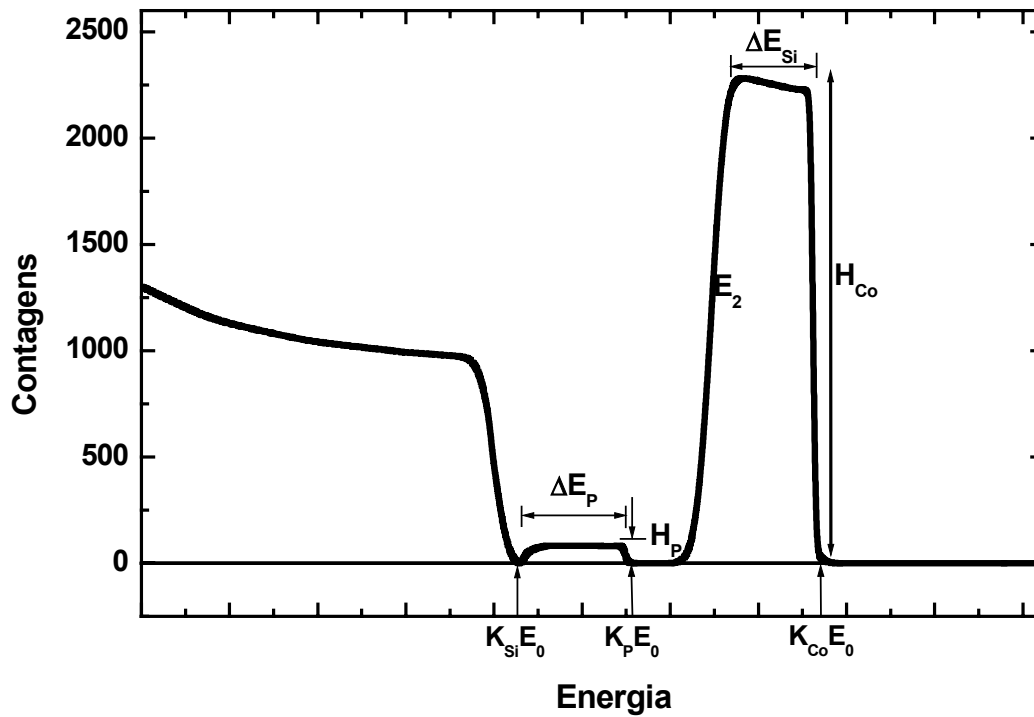


Figura (2.4.3): Representação de uma espectro RBS obtido para uma amostra de CoP.

2.5 - Microscopia de Ponta de Prova

A técnica de Microscopia de Ponta de Prova (ou SPM do inglês Scanning Probe Microscopy) é uma técnica de obtenção de imagens de alta resolução em três dimensões que foi desenvolvida no início da década de oitenta e é utilizada principalmente para o estudo das propriedades superficiais em nível atômico ou até de dezenas de micrometros. Esta técnica consiste basicamente em fazer uma varredura na superfície de uma amostra, utilizando para isso uma ponta, fina o suficiente para haja uma interação entre os átomos da extremidade da ponta com os átomos da superfície do material. Em alguns casos a SPM pode ser usada para medir propriedades físicas da superfície, tais como, condutividade superficial, distribuição de carga, campos magnéticos ou ainda modulo elástico.

Os dois modos de operação mais utilizados na técnica SPM são o Microscópio de Força Atômica (AFM, sigla em inglês de Atomic Force Microscope) e o Microscópio de Tunelamento (STM, sigla em inglês de Scanning Tunneling Microscope). Neste trabalho foi utilizado um AFM, o qual será descrito com mais detalhes.

2.5.1 - Microscopia de Força Atômica

O AFM funciona normalmente utilizando uma ponta com alguns micrometros de comprimento e menos de 100 Å de diâmetro, localizada na extremidade de um cantiléver. Forças entre a ponta e a superfície da amostra, fazem com que o cantiléver sofra uma deflexão. Um detector mede a deflexão do cantiléver enquanto é realizada uma varredura com a ponta pela superfície da amostra. A medida da deflexão do cantiléver permite a geração da imagem topográfica da superfície da amostra.

Com um AFM é possível obter imagens de amostras condutoras, semicondutoras e até mesmo isolantes.

Para realizar a varredura, a aproximação e o afastamento da ponta na superfície da amostra, o cantiléver ou a amostra é suportado por um scanner piezoelétrico que gera os movimentos nas direções x, y e z.

A medida da deflexão é realizada com um feixe de laser que incide sobre o cantiléver e é refletido para um fotodetector capaz de captar deflexões menores que 10\AA . O esquema de funcionamento de um AFM está descrito na figura (2.5.1).

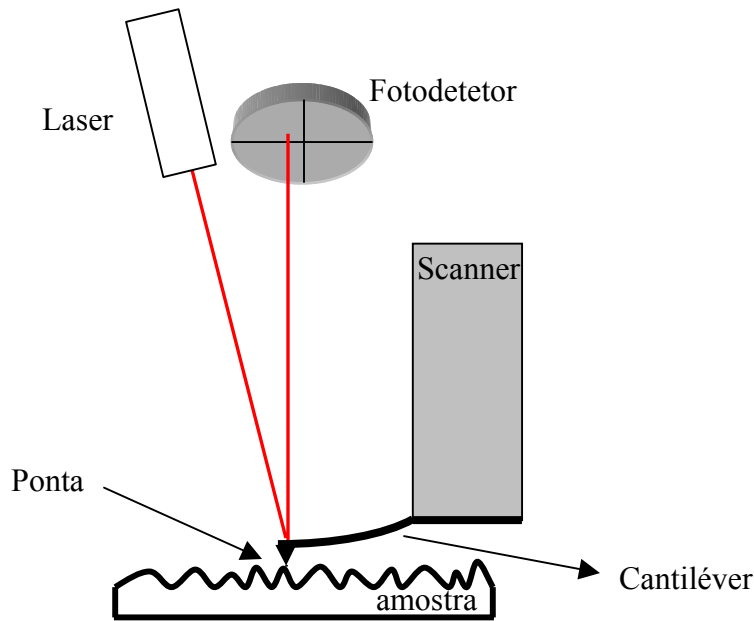


Figura (2.5.1): Representação do funcionamento de um microscópio de força atômica.

Muitas forças contribuem para a deflexão do cantiléver; a microscopia de força atômica está baseada principalmente na deflexão do cantiléver causada pela força interatômica chamada de van der Waals. A figura (2.5.2) mostra a dependência da força de van der Waals em relação a distância entre a ponta e a superfície da amostra.

Na figura estão sendo destacados os dois principais modos de operação do AFM, (i) o modo contato e (ii) o modo não contato. No modo contato a ponta é mantida a apenas alguns Ångströms de distância da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a superfície é repulsiva. No modo não contato a ponta é mantida a uma distância entre 10 e 100 Å da superfície, e a força entre a ponta e a superfície da amostra é atrativa.

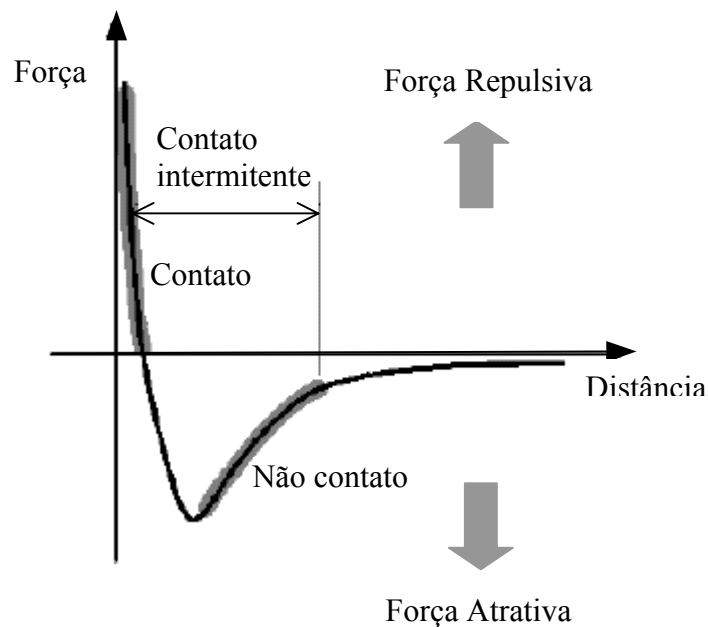


Figura (2.5.2): Dependência da força de van der Walls em relação à distância entre a ponta e a superfície da amostra a ser analisada no AFM.

É possível também verificar que quando a ponta está a uma grande distância da superfície da amostra e se aproxima da mesma, a força é atrativa, isso porque existe uma fraca interação entre os átomos da ponta e da superfície. Essa interação aumenta até a distância em que as nuvens eletrônicas passam a se repelir eletrostaticamente e a força de atração passa a diminuir, até uma certa distância em que a força de van der Walls torna-se positiva e os átomos sofrem uma força repulsiva.

No modo contato a imagem pode ainda ser obtida de duas maneiras distintas, através do modo de altura constante ou força constante.

No modo de altura constante, a imagem é obtida diretamente da deflexão do cantiléver durante a varredura, enquanto que a altura do scanner se mantém constante. No modo de força constante, a deflexão do cantilever durante a varredura, é usada como sinal de entrada em um circuito que move o scanner para cima e para baixo na direção z , de maneira a manter a deflexão do cantiléver constante. Neste caso a imagem é obtida pelo

movimento do scanner. Manter a deflexão do cantilever significa manter a força da ponta na superfície da amostra constante.

Na figura (2.5.3) é mostrada a superfície de um filme de CoP de 30 nm de espessura eletrodepositada sobre uma camada de NiCu sobre Si. A imagem foi obtida com o AFM operando no modo contato e a área analisada é de 1 μm X 1 μm .

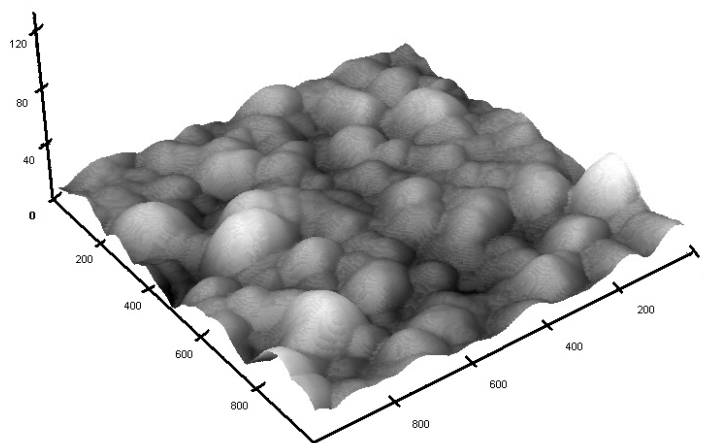


Figura (2.5.3): Imagem obtida por microscopia de força atômica da superfície de um filme de CoP/CuNi/Si eletrodepositado.

Outro modo de operação do AFM descrito na figura (2.5.2), é o modo não contato; neste modo o cantilever é mantido a uma distância entre 10 e 100 Å e as variações da topografia são detectadas através da deflexão do cantilever causada pela força atrativa entre os átomos da ponta e da superfície da amostra.

No modo não contato a amostra não sofre degradação devido a várias varreduras como pode ocorrer no modo contato, e também é ideal quando se trata de uma amostra de material mole. Por outro lado a força no modo não contato pode ser algumas ordens de grandeza menor do que no modo contato sendo mais difícil de ser medida.

No modo de contato intermitente, também ilustrado na figura (2.5.2), o funcionamento é bastante semelhante ao modo não contato, porém a ponta permanece a uma distancia muito próxima da amostra, e a imagem é gerada com a detecção da amplitude de oscilação causada pela variação na topografia superficial da amostra.

2.6 – Técnicas de Magnetometria

Durante as últimas décadas foram desenvolvidas inúmeras técnicas para caracterização dos materiais magnéticos, sendo que o principal objetivo dessas técnicas é a obtenção da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. Na prática, cada técnica de medida é adequada a um certo número de experimentos ou materiais.

As medidas de magnetização podem ser realizadas basicamente por três métodos distintos: i) através de métodos indutivos, com a utilização de magnetômetros de extração ou magnetômetros SQUID (do inglês, Superconducting Quantum Interference Devices); ii) através da força ou do deslocamento quando um material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético, nesta classe estão os magnetômetros de amostra vibrante VSM (do inglês, “*Vibrating Sample Magnetometer*”) e os de gradiente de força alternado AGFM (do inglês, “*Alternating Gradient Force Magnetometer*”); ou iii) através da variação de alguma propriedade intrínseca do material, tal como, magnetorresistência, magneto-ótica, etc.

2.6.1 - Magnetometria de Gradiente de Força

Ao longo do desenvolvimento da tese a técnica de magnetometria de gradiente de força foi escolhida para a caracterização magnética dos depósitos. Para isso foi necessária a construção de um Magnetômetro de Gradiente de Força Alternado [75,76]. Através deste equipamento seria possível obter informações completas das propriedades magnéticas dos filmes, já que através da magnetometria de efeito Kerr, técnica já implantada no LFFS, obtém-se apenas informações sobre a magnetização da superfície das amostras; essa técnica será descrita com mais detalhes na seção 2.6.3.

Um magnetômetro de gradiente de força alternado é um equipamento de alta sensibilidade, desenvolvido em 1988 e utilizado principalmente para obter informações do momento magnético das amostras, através de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Este sistema pode detectar sinais magnéticos da ordem de

10^{-8} emu, sensibilidade equivalente a um magnetômetro SQUID, porém com algumas vantagens, principalmente em relação ao custo do equipamento e também, de que as medidas são realizadas em um tempo menor.

2.6.2 – Construção de um Magnetômetro de Gradiente de Força Alternado

O magnetômetro construído e utilizado na caracterização magnética dos filmes de CoP está representado na figura (2.6.1). Esse equipamento consiste basicamente de um sistema de bobinas, chamadas de bobinas de gradiente de campo, localizado entre os pólos de um eletroímã, e um sistema ressonante que funciona como porta amostra.

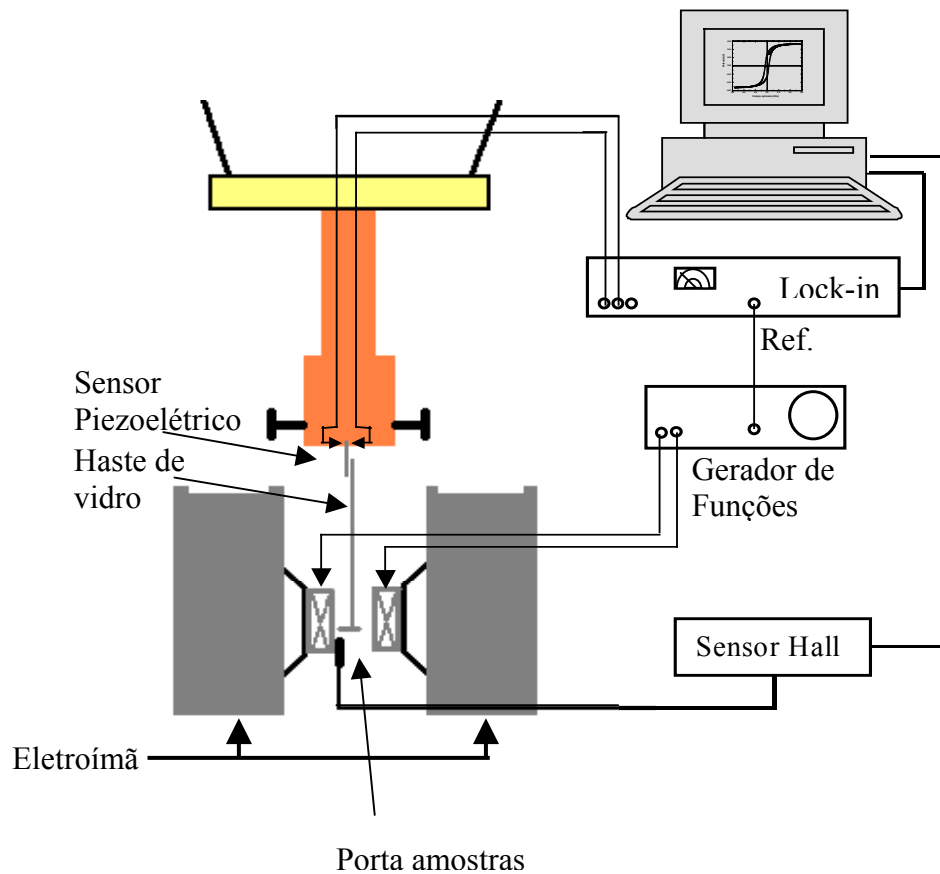


Figura (2.6.1): Esquema representativo do Magnetômetro de Gradiente de Força Alternado.

Como mostrado na figura a amostra é posicionada na extremidade de uma haste de vidro, sendo que esta extremidade fica localizada no interior do conjunto de bobinas, que por sua vez está entre os pólos de um eletroímã. A outra extremidade da haste de vidro está presa a um sensor piezoelétrico.

O sensor piezoelétrico consiste basicamente de duas placas cerâmicas separadas por um metal, normalmente níquel. Esse material cerâmico tem a propriedade de deformar-se com a aplicação de uma tensão elétrica. No caso do material sofrer uma deformação mecânica, ocorre a geração de uma diferença de potencial pelo material.

A amostra que está localizada entre um par de bobinas, sofre a ação do gradiente de campo e passa a oscilar devido a uma força que é proporcional ao valor do gradiente de campo (∇h) e ao seu momento magnético (μ), ou seja:

$$F = \mu \cdot \nabla h . \quad (2.7.1)$$

Para obtermos o gradiente de campo entre as bobinas, aplicamos nestas uma corrente alternada com forma senoidal e para que este gradiente de campo magnético seja maximizado, as bobinas são enroladas em série e em oposição.

Essa oscilação, cuja frequência é determinada pela frequência da corrente alternada, é transmitida através da haste de vidro ao sensor piezoelétrico. Cada placa cerâmica do sensor piezoelétrico está fixada a um eletrodo, permitindo que possamos medir a diferença de potencial gerada em cada placa, sendo esta proporcional à deformação do sensor piezoelétrico ou a amplitude de oscilação da haste.

Quando é aplicado um campo magnético estático, gerado pelo eletroímã, ocorre a magnetização da amostra, ou seja, ocorre uma mudança no momento magnético, alterando assim a força sentida pela amostra em resposta ao campo alternado, gerado pelas bobinas de gradiente de campo. Com isso a amplitude de oscilação e conseqüentemente a diferença de potencial gerada pelo sensor piezoelétrico são também alteradas. Como o valor de ∇h permanece constante, podemos afirmar que a variação na diferença de potencial medida é proporcional somente à variação do momento magnético da amostra.

É possível obter a curva de histerese magnética fazendo simultaneamente uma varredura do campo magnético com a medida da diferença de potencial gerada pelo sensor piezoelétrico e construindo um gráfico desta diferença de potencial em função do campo magnético aplicado.

Para captar apenas o sinal proveniente do sensor piezoelétrico com a mesma frequência do gradiente de campo, é utilizado um amplificador síncrono que recebe um sinal de referência proveniente do gerador de função, responsável em gerar a corrente senoidal que alimenta as bobinas de gradiente de campo.

Com o objetivo de maximizar o sinal vindo do sensor piezoelétrico, as medidas são realizadas com a corrente alternada oscilando na frequência de ressonância do conjunto, amostra, haste e sensor. Por se tratar de um equipamento de alta sensibilidade em relação a vibrações mecânicas, é necessário que todo sistema esteja isolado durante as medidas.

A figura (2.6.2) mostra as curvas de magnetização obtidas no Magnetômetro de Gradiente de Força Alternado, para uma amostra de Co, com 6 monocamadas de espessura, depositada sobre aglomerados de Au/Si em forma de nanofios. As curvas foram obtidas com o campo magnético sendo aplicado na direção paralela à superfície da amostra e também na direção paralela e perpendicular ao comprimento dos nanofios. Constatou-se através das medidas que o campo coercivo na direção paralela aos nanofios é praticamente o dobro do que na direção perpendicular a estes, sendo os valores da coercividade igual a 400 e 200 Oe respectivamente. Esta medida ilustra o excelente desempenho do equipamento, que permite a medida de amostras extremamente finas e com pouca quantidade de material magnético.

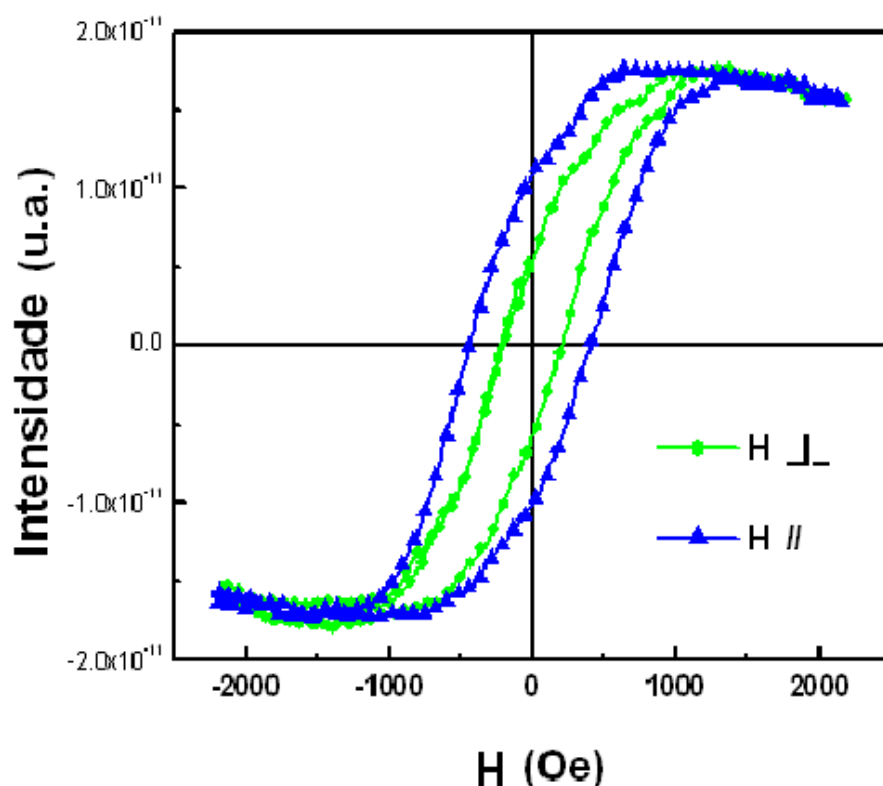


Figura (2.6.2): Curva de magnetização versus campo magnético aplicado, obtida para uma amostra de nanofios de Co/Au/Si

O magnetômetro construído permite também a realização da medida com o campo magnético aplicado na direção paralela ou perpendicular ao plano da amostra. Na figura (2.6.3) estão sendo mostradas as curvas de histerese obtidas para uma amostra de CoP/Si com 600 nm de espessura, sendo a medida realizada com o campo magnético aplicado na direção paralela (a) e perpendicular (b) a superfície da amostra.

Para a medida feita com o campo paralelo ao plano da amostra, o campo variou entre -100 e +100 Oe, e neste caso a magnetização da amostra saturou em um valor de 20 Oe enquanto que o campo coercivo é de 9 Oe.

No caso da medida realizada com o campo aplicado na direção perpendicular à amostra, o campo magnético variou entre -2500 e +2500 Oe, a magnetização não chegou a um valor de saturação neste intervalo de campo e a coercividade é de 195 Oe.

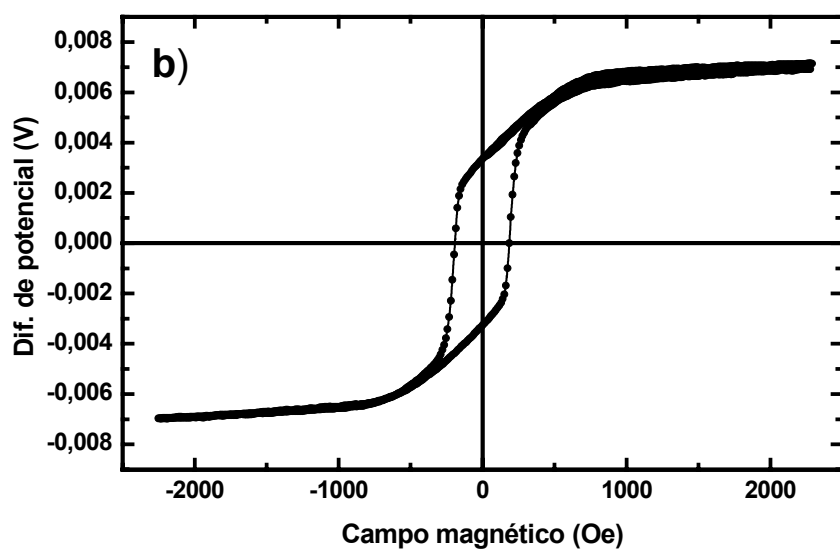
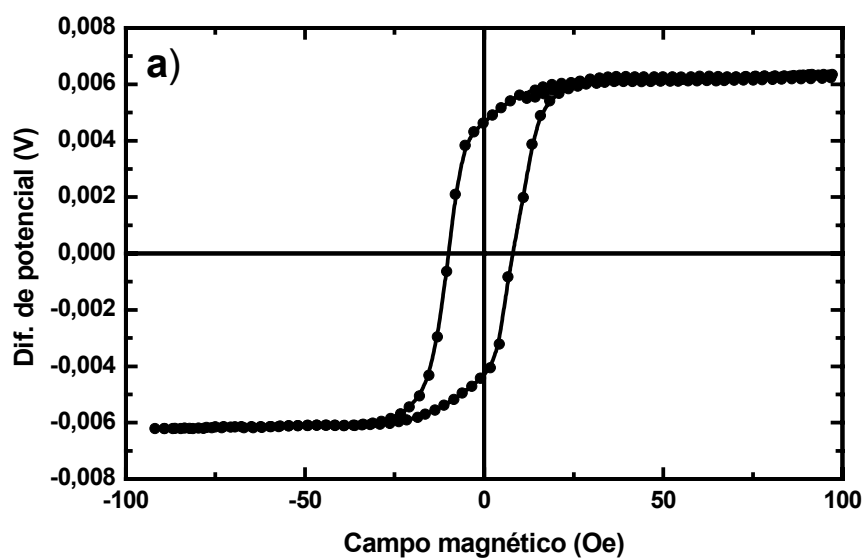


Figura (2.6.3): Curvas de histerese magnética obtidas para uma amostra de CoP/Si com 600 nm de espessura, medidas com o campo magnético aplicado na direção paralela (a) e perpendicular (b) ao plano da amostra.

2.6.3 - Magnetometria de Efeito Kerr

O efeito Kerr magneto-ótico está baseado na variação da intensidade e/ou da rotação do plano de polarização de feixes de luz polarizada refletidos em superfícies de materiais magnéticos. Esse efeito é proporcional a magnetização da superfície do material [77].

A baixa penetração de feixes de luz em materiais sólidos faz com que a técnica de magnetometria de efeito Kerr seja adequada na caracterização magnética de filmes finos e multicamadas. Devido à alta sensibilidade a variações na magnetização ocorridas na superfície do material, a magnetometria Kerr permite a caracterização de filmes ultrafinos.

As configurações para a observação do efeito Kerr são classificadas de acordo com a direção de magnetização do material magnético em relação ao plano de incidência do feixe de luz polarizada. Na figura (2.6.4) estão representadas as configurações mais utilizadas. Na configuração polar (efeito Kerr Polar), a magnetização é paralela ao plano de incidência da luz polarizada e perpendicular à superfície do material, na longitudinal (efeito Kerr Longitudinal), a magnetização é paralela ao plano de incidência da luz polarizada e também à superfície do material enquanto que na transversal (efeito Kerr Transversal), a magnetização é perpendicular ao plano de incidência e paralela à superfície do material.

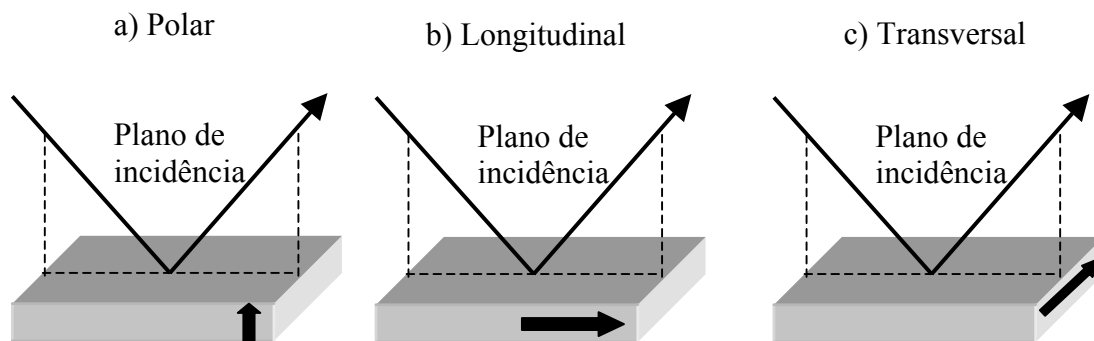


Figura (2.6.4): Configurações para a observação do efeito Kerr, determinadas de acordo com a direção de magnetização em relação ao plano de incidência da luz polarizada.

Na figura (2.6.5) é mostrado um esquema representativo do aparato experimental utilizado para a medida do efeito Kerr magneto-ótico.

Para realizar uma medida da magnetização da superfície de uma amostra, a mesma é posicionada em um porta amostra localizado entre os pólos de um eletroímã. Um feixe de luz é produzido por um diodo laser, atravessa um polarizador e incide na superfície da amostra, a qual está submetida à ação do campo magnético gerado pelo eletroímã. Para garantir que a direção de polarização do laser esteja contida no plano de incidência da luz, é utilizado um segundo polarizador com direção de polarização conhecida. A direção do campo magnético aplicado é perpendicular à direção de polarização, condição necessária para a obtenção do efeito Kerr transversal, figura (2.6.4c).

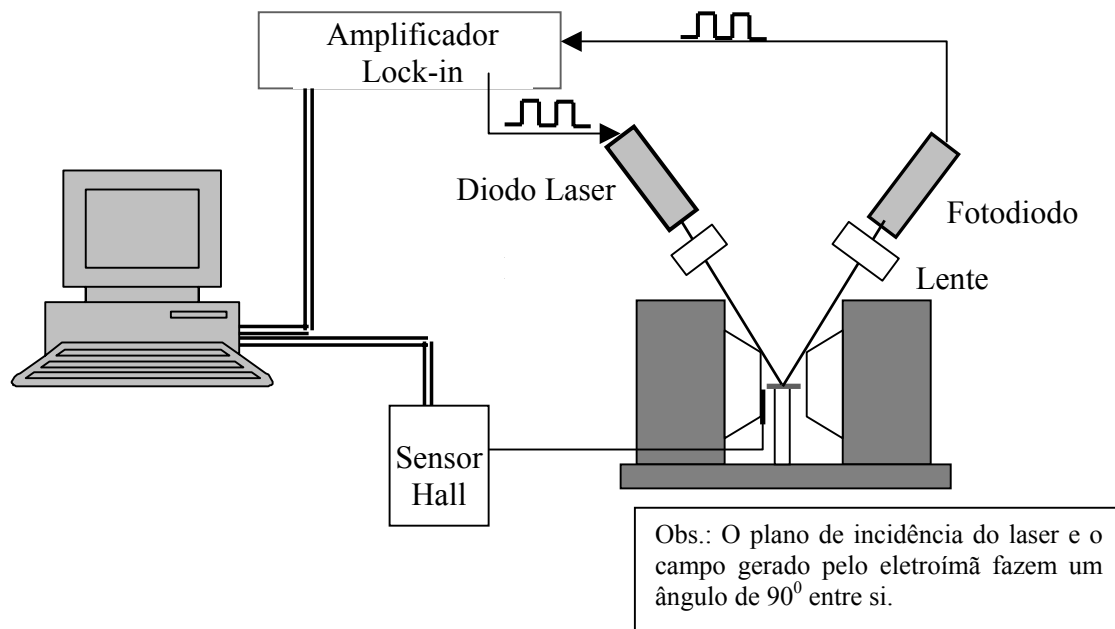


Figura (2.6.5): Esquema representativo de um Magnetômetro de efeito Kerr.

Como mostrado na figura, a luz refletida é focalizada, com o auxílio de uma lente, sobre um diodo detector de luz. Tanto o diodo laser quanto o diodo detector de luz estão conectados a um amplificador lock-in. O amplificador envia um sinal modulador ao laser, mantendo-o em modo pulsado e simultaneamente faz a leitura do sinal de tensão gerado

pelo fotodiodo, utilizando o sinal modulador para eliminar os possíveis ruídos. O sinal do fotodiodo em função do campo magnético aplicado resulta em uma curva de histerese da superfície da amostra. A conversão da escala vertical de tensão para magnetização não é um procedimento usual, devido à presença de diversos fatores que contribuem para a intensidade de luz refletida.

O equipamento montado no LFFS utiliza um diodo laser que produz um feixe com comprimento de onda de 670 nm e um eletroímã capaz de gerar campos magnéticos de até 6000 Oe.

A figura (2.6.6) mostra uma curva de histerese obtida para uma amostra de CoP/Si com 250 nm de espessura e com uma coercividade de 1,2 Oe. Neste caso o campo magnético variou entre -50 e +50 Oe.

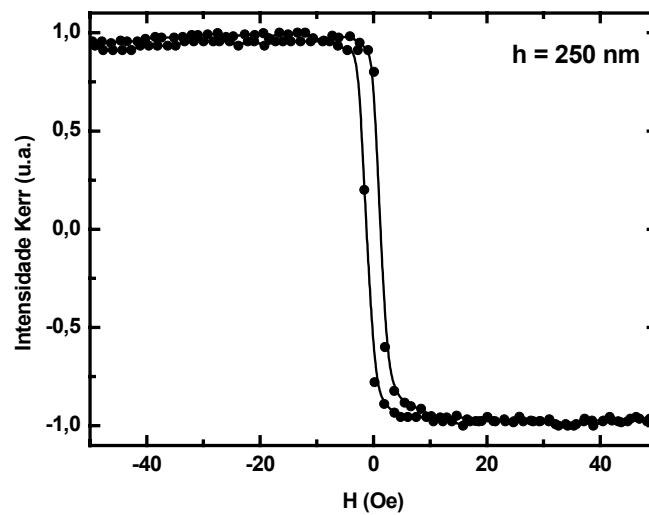


Figura (2.6.6): Curva de histerese magnética obtida para uma amostra de CoP/Si com 250 nm de espessura, medida por magnetometria de efeito Kerr.

As curvas obtidas indicaram ser a magnetometria de efeito Kerr uma técnica apropriada para a caracterização dos filmes produzidos neste trabalho.

2.7 – Magnetoimpedância Gigante

O efeito da Magnetoimpedância Gigante (GMI – Giant Magneto-impedance) é uma grande variação da impedância que ocorre em materiais magnéticos duros, induzidos por um campo magnético estático na presença de uma corrente de alta frequência. Este efeito foi verificado pela primeira vez em fitas e fios de materiais amorfs contendo Co ou Fe [78,79]. Nos últimos anos têm sido observados efeitos de GMI de até 400% à temperatura ambiente, além de sensibilidades de até 1700%/Oe para baixos campos, o que torna este efeito realmente muito promissor para aplicações tecnológicas [80]. É importante ressaltar que são necessários campos magnéticos muito baixos para obter razões consideráveis além de que o efeito não apresenta histerese significativa.

Recentemente muitas estruturas têm sido utilizadas nos estudos da magneto-impedância gigante, entre elas, fios e fitas amorfas produzidas por resfriamento rápido [81-87], filmes finos obtidos por “*sputtering*” [88,86], microtubos eletrodepositados [89-91], ligas micro-cristalinas [92-94], entre outras.

A origem do efeito está relacionada à permeabilidade magnética transversal, no caso de fitas, e à permeabilidade magnética circular, no caso de fios amorfs. A permeabilidade magnética é responsável pela distribuição da densidade de corrente que passa pelo material, e com a aplicação de um campo magnético na direção longitudinal é possível reduzir a permeabilidade e assim aumentar a profundidade de penetração da corrente elétrica diminuindo a impedância.

O efeito GMI pode ser explicado com base nas equações de Maxwell da eletrodinâmica junto com a equação dinâmica de Landau-Lifshitz da magnetização [95]. No caso de fios amorfs a impedância é dada por:

$$Z = R - jX = \frac{1}{2} R_{DC} ka \frac{J_0(ka)}{J_1(ka)}, \quad (2.7.1)$$

onde R e X são a parte real e imaginária da impedância Z, J_0 e J_1 são funções de Bessel de primeira ordem, R_{DC} é a resistência, a é o raio do fio e k é dado por:

$$k = \frac{(1-j)a}{\delta}, \quad (2.7.2)$$

onde δ é a profundidade de penetração eletromagnética expressa da seguinte maneira:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{f\mu\pi}}, \quad (2.7.3)$$

onde ρ é a resistividade elétrica do material, f é a frequência da corrente alternada e μ é a permeabilidade magnética circular do fio.

A permeabilidade magnética depende principalmente da estrutura de domínios. Quando uma corrente alternada atravessa um fio metálico na direção longitudinal, um campo magnético circular é produzido em torno do fio, como mostra a figura (2.7.1), que representa o interior de um fio e seus domínios magnéticos, com uma corrente AC passando por ele. Para frequências relativamente altas, e se o material apresentar alta permeabilidade o efeito pele se torna importante e a corrente passa a fluir somente em uma casca externa do fio. Na figura (2.7.1b) a parte escura representa a área da seção reta do fio por onde flui a corrente AC.

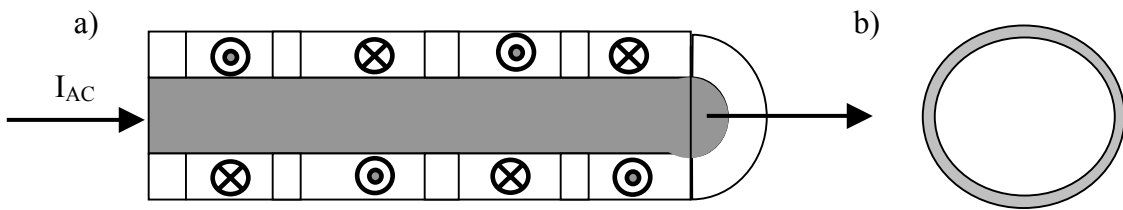


Figura (2.7.1): a) Corte longitudinal em um fio metálico indicando os domínios magnéticos, b) sessão reta do fio indicando a região onde está passando uma corrente AC.

Com a aplicação de um campo magnético DC na direção paralela a corrente elétrica, a permeabilidade magnética circular pode ser reduzida em algumas ordens de grandeza, fazendo com que a corrente passe a fluir por uma área maior da seção reta do

fio e assim diminuir o valor da impedância. Essa situação está sendo representada na figura (2.7.2).

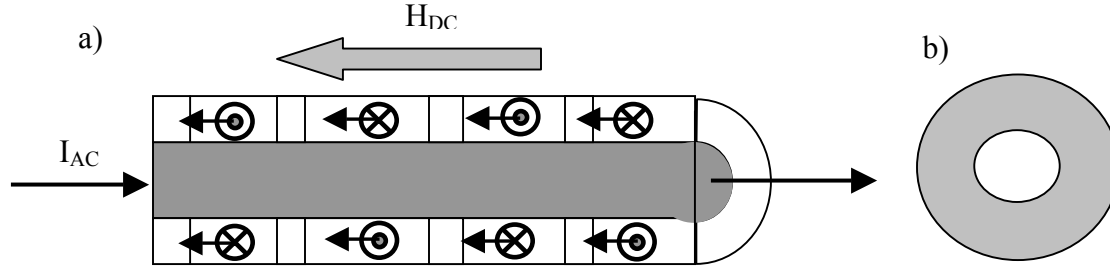


Figura (2.7.2): a) Corte longitudinal em um fio metálico indicando os domínios magnéticos na presença do campo magnético externo, b) seção reta do fio indicando a região onde está passando uma corrente AC.

A chamada razão GMI é obtida através da seguinte equação:

$$GMI = \frac{Z(H_{DC} = 0) - Z(H_{DC})}{Z(H_{DC})} \cdot 100\%, \quad (2.7.4)$$

onde $Z(H_{DC} = 0)$ e $Z(H_{DC})$ é o valor da impedância sem e com o campo magnético aplicado, respectivamente.

A figura (2.7.3), mostra o gráfico obtido da medida do efeito GMI para uma amostra de CoP com 30 μm de espessura eletrodepositada sobre um fio de Cu. A medida foi realizada com uma corrente AC de 5,0 MHz e resultou em uma razão GMI de 11 % até o valor de campo medido de 3000 A/m. Em destaque na figura estão as variações da parte real ($\Delta R/R$) e imaginária ($\Delta X/X$) em função do campo magnético aplicado.

Neste trabalho foram realizadas medidas de GMI em amostras de CoP eletrodepositadas em fios de Cu, em fitas de Cu, sendo depositados uma série de filmes em uma face da fita de Cu e outra série nas duas faces do Cu, e também em camadas de CuNi/Si. Os resultados serão mostrados na seção 3.7.

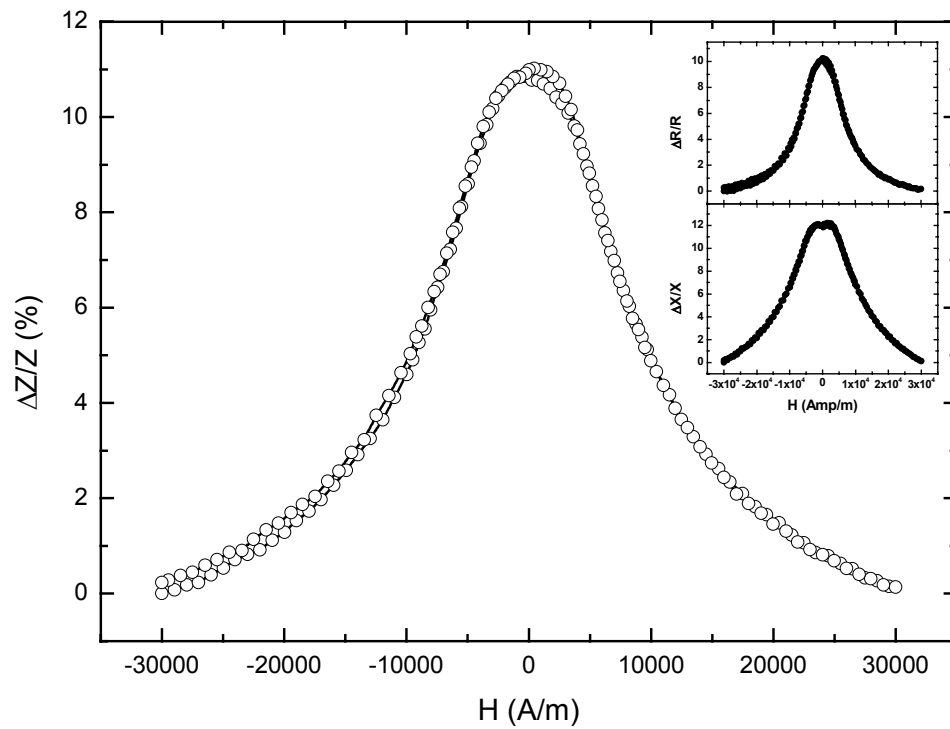


Figura (2.7.3): Efeito GMI medido em um filme de CoP com 30 μm de espessura, depositado sobre um fio de Cu, obtido com uma corrente AC de 5Mhz

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Eletrodeposição de CoP em substratos de Si e de Cu

Durante esse trabalho foram realizadas eletrodeposições da liga CoP em diferentes tipos de substratos, sendo eles, substratos semicondutores de Si (100) do tipo n, com ou sem uma camada tampão de CuNi, e substratos metálicos de Cu.

Para a preparação da solução eletrolítica, foram utilizados reagentes com grau de pureza analítica dissolvidos em água destilada e deionizada com resistividade de 18,2 MΩ.cm. A concentração destes está indicado na tabela 3.1.

| Reagente | Concentração | Concentração Molar |
|--------------------------------------|--------------|--------------------|
| H ₃ PO ₃ | 187 ml/l | 2,7 M |
| H ₃ PO ₄ | 35 ml/l | 0,59 M |
| CoCl ₂ .6H ₂ O | 180 g/l | 0,76 M |
| CoCO ₃ | 40 g/l | 0,48 M |

Tabela (3.1): Concentração volumétrica e molar do eletrólito utilizado na deposição de CoP.

Como indicado na literatura [4,57,58] e constatado através de experimentos, para se obter depósitos com espessura uniforme, brilhante e com aparência metálica, é necessário utilizar uma solução com baixo valor de pH; para isso é adicionado ao banho o ácido fosfórico (H₃PO₄), que mantém o pH com valor em torno de 1, enquanto que o ácido fosforoso (H₃PO₃) tem a função de fornecer os íons que serão adsorvidos.

A eletrodeposição de Co é a reação predominante no banho sendo a incorporação de P no depósito resultado de uma deposição induzida. Porém as contribuições relativas do cloreto de cobalto e do carbonato de cobalto ainda não são bem entendidas ou descritas na literatura.

3.1.1 - Eletrodeposição de CoP em Si

Os resultados obtidos dos experimentos de voltametria cíclica mostraram uma dependência do potencial de deposição com a temperatura do banho. Na figura (3.1.1) estão sendo mostrados os voltamogramas obtidos com a solução indicada na tabela (3.1) em diferentes temperaturas e Si como eletrodo de trabalho.

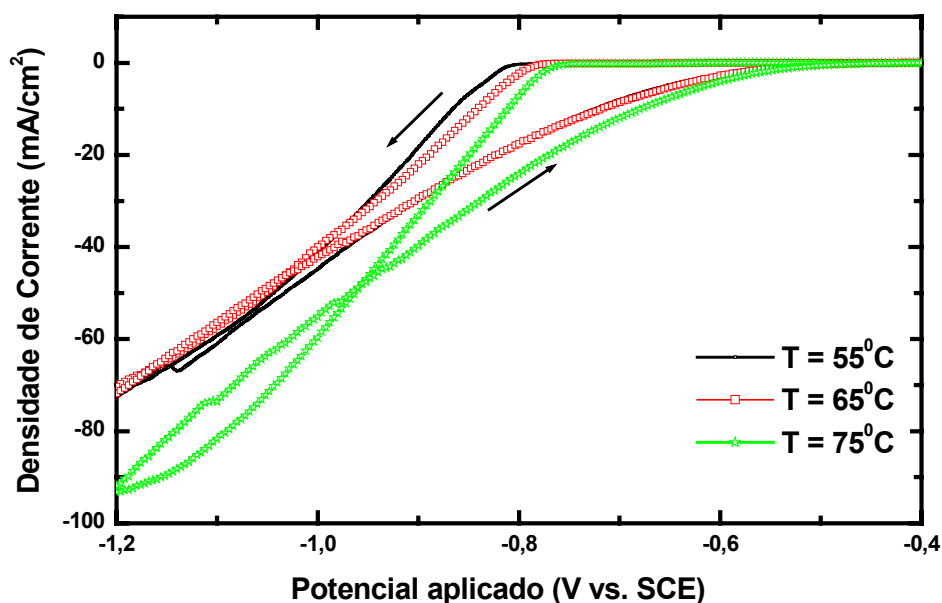


Figura (3.1.1): Voltamograma do eletrólito para deposição de CoP em função da temperatura, utilizando substrato de Si.

A análise da figura (3.1.1) indica que com o aumento da temperatura o potencial no qual iniciam-se as reações químicas tem um valor menos negativo.

A análise dos voltamogramas e também a análise visual qualitativa da morfologia superficial dos depósitos foram importantes para a escolha do potencial de deposição e da temperatura do banho a serem utilizados durante os experimentos.

As eletrodeposições foram realizadas através do método potenciostático, sendo a espessura dos depósitos controlada através do tempo de deposição. A figura (3.1.2) mostra os transientes de corrente obtidos para os depósitos de CoP sobre o substrato de Si, para diferentes potenciais de deposição durante um tempo de 10 segundos, com o eletrólito a temperatura de 75°C. Como mostrado na figura, o valor da densidade de corrente aumenta proporcionalmente com o aumento do potencial de deposição, sendo que este valor torna-se praticamente constante já nos instantes iniciais da deposição, permanecendo assim até o termino do processo.

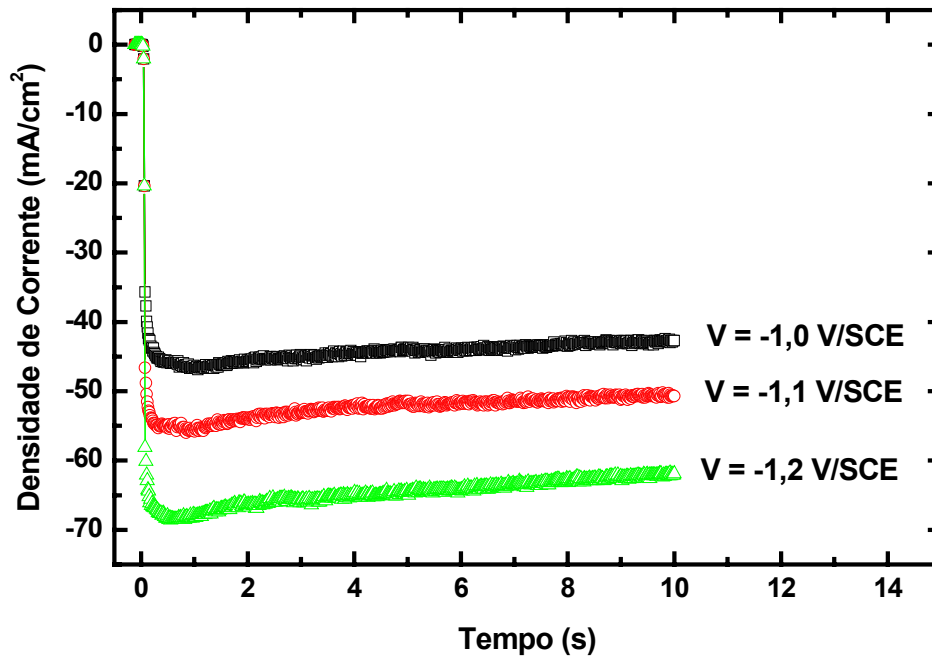


Figura (3.1.2): Transientes de corrente obtidos durante a deposição de CoP com diferentes potenciais de deposição.

Imagens da morfologia superficial foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A figura (3.1.3) mostra imagens da superfície de alguns filmes de CoP, eletrodepositados em diferentes condições. Em a) e b) os filmes foram obtidos em

potenciais de -1,25 e -1,45 V vs. SCE, por um período de 5 s. Em c) e d) o potencial de deposição foi de -1,3 V vs. SCE por tempos de 7 e 10 s, respectivamente.

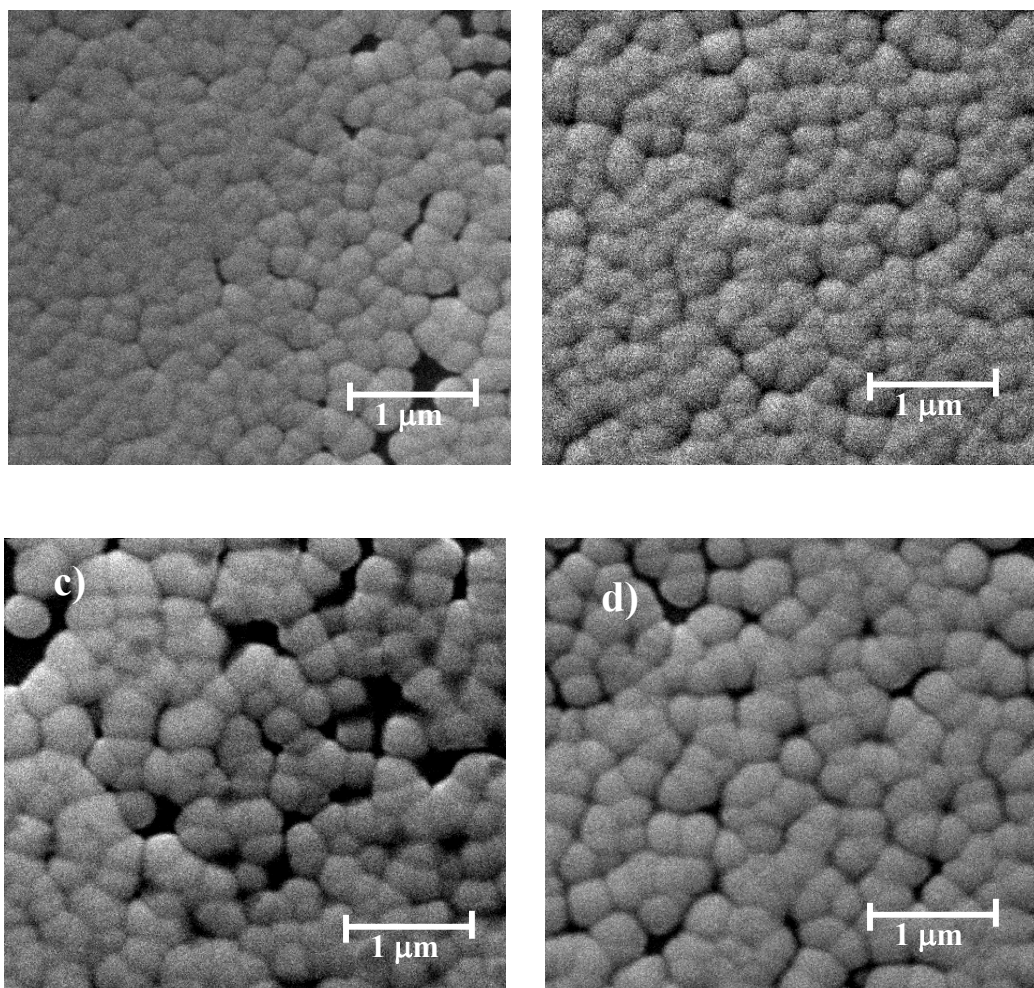


Figura (3.1.3): Micrografia obtida por MEV de filmes de CoP/Si eletrodepositados em diferentes condições, a) e b) potencial de deposição de -1,25 e -1,45 V vs. SCE por 5 s, enquanto que em c) e d) potencial de -1,3 V vs. SCE durante 7 e 10 s, respectivamente.

Todas as micrografias foram realizadas em regiões próximas a defeitos, provavelmente causados pela evolução de H_2 . Estas micrografias revelam uma morfologia granular homogênea, apresentando grãos com diâmetros em torno de 350 nm, uniformemente distribuídos pela superfície do substrato. Todos os depósitos aqui

mostrados foram eletrodepositados com a solução na temperatura de 75°C, e como pode ser visto pelas figuras a mudança do potencial de deposição causa pouco efeito na geometria e no tamanho dos grãos.

A formação de uma estrutura granular, observada nas micrografias, é um comportamento típico da eletrodeposição de metais em semicondutores. Neste caso, os *adátomos* (íons adsorvidos na superfície do eletrodo de trabalho) se deslocam ao longo do eletrodo de trabalho até encontrarem sítios de nucleação, que podem ser defeitos (irregularidades macroscópicas ou imperfeições pontuais) ou impurezas existentes na superfície. Caso o átomo metálico venha a se fixar diretamente na superfície do substrato, a energia gasta para formar um núcleo novo de crescimento é maior do que a gasta para que o depósito ocorra em um núcleo pré-existente. Esta diferença de energia favorece o crescimento tridimensional dos diversos núcleos, ao invés do crescimento lateral, de acordo com o mecanismo de crescimento denominado Volmer-Weber.

No caso da eletrodeposição de metais em substratos metálicos, a energia gasta para formar um núcleo novo de crescimento é mais baixa, em relação a substratos semicondutores, favorecendo a formação de depósitos com alta densidade de núcleos.

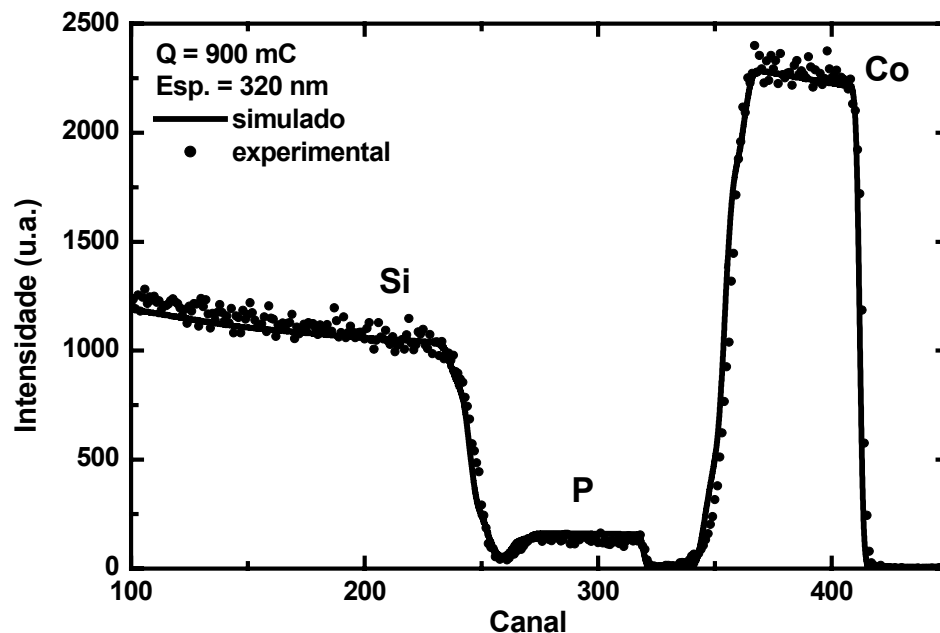


Figura (3.1.4): Espectro RBS de uma amostra de CoP eletrodepositada sobre Si com 320 nm de espessura.

Os filmes depositados sobre Si foram submetidos à análise de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford, utilizando um feixe de 2,8 GeV. Na figura (3.1.4) está sendo ilustrado o espectro obtido para a amostra de CoP eletrodepositado sobre Si. No espectro os pontos representam os dados experimentais enquanto que a linha contínua representa o espectro simulado, calculado com o programa RUMP [74].

Neste espectro estão presentes três patamares, os quais identificam os elementos constituintes do filme (Co e P) e o substrato (Si). O patamar mais intenso é referente ao cobalto, o de menor intensidade se refere ao elemento P, enquanto que o patamar mais largo está relacionado ao substrato de Si. A análise do espectro indicou que o filme tem 320 nm de espessura.

Considerando o diâmetro de 2 mm do feixe de He^{++} incidente e que os espectros apresentaram picos com perfis abruptos, é possível afirmar que os filmes de CoP possuem espessuras uniformes na área analisada.

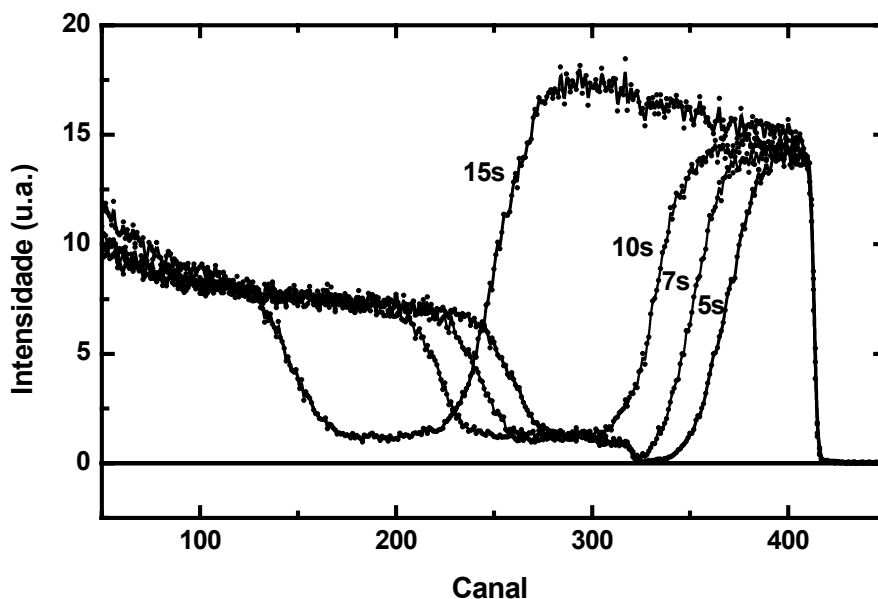


Figura (3.1.5): Espectros RBS obtidos para amostras eletrodepositadas em um potencial de $-1,4$ V vs. SCE por um período de 5, 7, 10, 15 s, correspondendo às espessuras de 230, 325, 410 e 800 nm, respectivamente.

Foram obtidos espectros de amostras eletrodepositadas com potencial que variou entre $-1,2$ e $-1,5$ V vs. SCE em diferentes tempos de deposição, sendo que a análise dos espectros indicou valores de espessura entre 200 e 1100 nm. A figura (3.1.5) mostra os espectros obtidos para amostras eletrodepositadas em um potencial de $1,4$ V vs. SCE durante tempos de 5, 7, 10 e 15 s. Nesta figura é possível verificar o aumento da espessura através do alargamento do pico referente ao elemento Co, sendo que para o filme mais espesso, o mesmo se sobrepõe ao pico referente ao elemento P. Neste caso, a análise dos espectros indicou que os filmes têm espessuras de 230, 325, 410 e 800 nm, respectivamente.

Utilizando as equações de oxi-redução (1.4.7), (1.4.8) e (1.4.9) descritas na seção 1.4 e considerando também uma concentração média de 20 at% de P, como será mostrado

nessa seção, implica que para a deposição da liga são envolvidos 11 elétrons sendo dois para cada átomo de Co e três para cada átomo de P. Com isso foram calculadas as espessuras nominais dos filmes utilizando as equações (2.1.1) e (2.1.2) e que quando comparadas com as espessuras reais obtidas por RBS, equação (2.1.3), foi determinado uma eficiência para o processo de deposição da liga de CoP de 47 %. Esse baixo valor de eficiência é principalmente devido à alta taxa de evolução de hidrogênio, que nesse caso consome cerca de 53 % dos elétrons durante as eletrodeposições. Esse valor de eficiência será utilizado para a determinação da espessura nominal dos demais filmes de CoP eletrodepositados, assumindo-se que a competição pelos elétrons fornecidos pelo eletrodo de trabalho não seja alterada pela morfologia e pelas diferentes propriedades químicas e físicas dos diferentes substratos empregados (Si, Si com camada tampão, Cu na forma de lâmina e de fio, Au/Cr/vidro e Cu/Au/Cr/vidro).

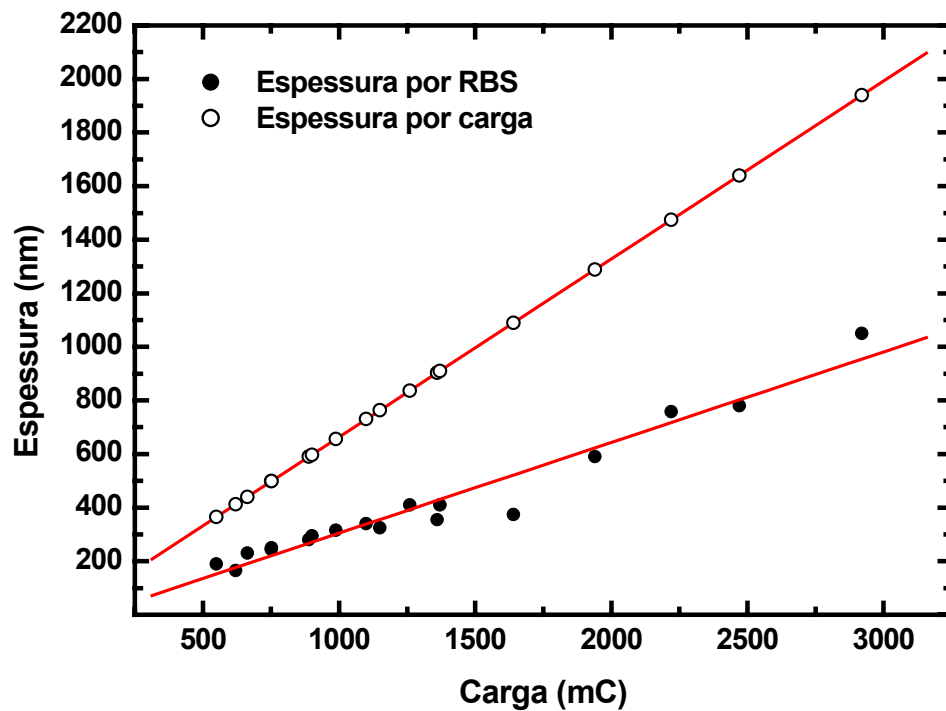


Figura (3.1.6): Espessura das camadas em função da carga, calculada a partir de espectros RBS (●) e da equação (2.1.2) para a carga depositada (○).

A figura (3.1.6) mostra a relação da espessura das camadas de CoP em função da carga depositada, sendo os valores obtidos via espectro RBS e pelo cálculo da equação (2.1.2) que utiliza a carga total depositada. Os filmes foram eletrodepositados em potenciais entre $-1,2$ e $-1,5$ V vs. SCE, com a solução a uma temperatura de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. O comportamento linear observado é típico para este sistema e ocorre de maneira independente do potencial de deposição, para valores no intervalo citado acima, sendo que a coincidência entre as retas do gráfico pode ser obtida aplicando-se o fator correspondente a uma eficiência de 47 %, determinado anteriormente. Sendo assim, a partir deste momento, as espessuras das camadas eletrodepositadas serão calculadas pela carga depositada, assumindo-se a eficiência de 47 %, e será denominada espessura nominal.

Os filmes com até 1100 nm de espessura apresentaram boa aderência ao substrato de Si, enquanto que nos depósitos mais espessos, surgem rachaduras e ocorre o descolamento dos filmes.

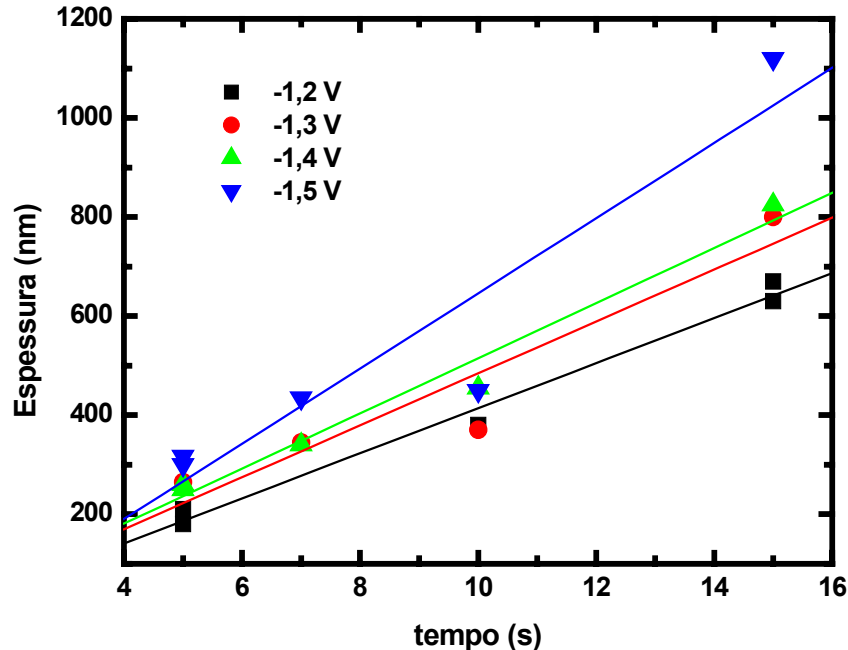


Figura (3.1.7): Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para os diferentes potenciais de deposição.

Na figura (3.1.7) é mostrado o comportamento da espessura das camadas de CoP obtido via RBS em função do tempo, para diferentes potenciais de deposição. Através do gráfico é possível observar que quanto mais negativo é o potencial de deposição mais rápido ocorre o crescimento do filme. Isso ocorre principalmente devido ao aumento da densidade de corrente pelo aumento da magnitude do potencial aplicado, conforme observado no voltamograma da figura (3.1.2).

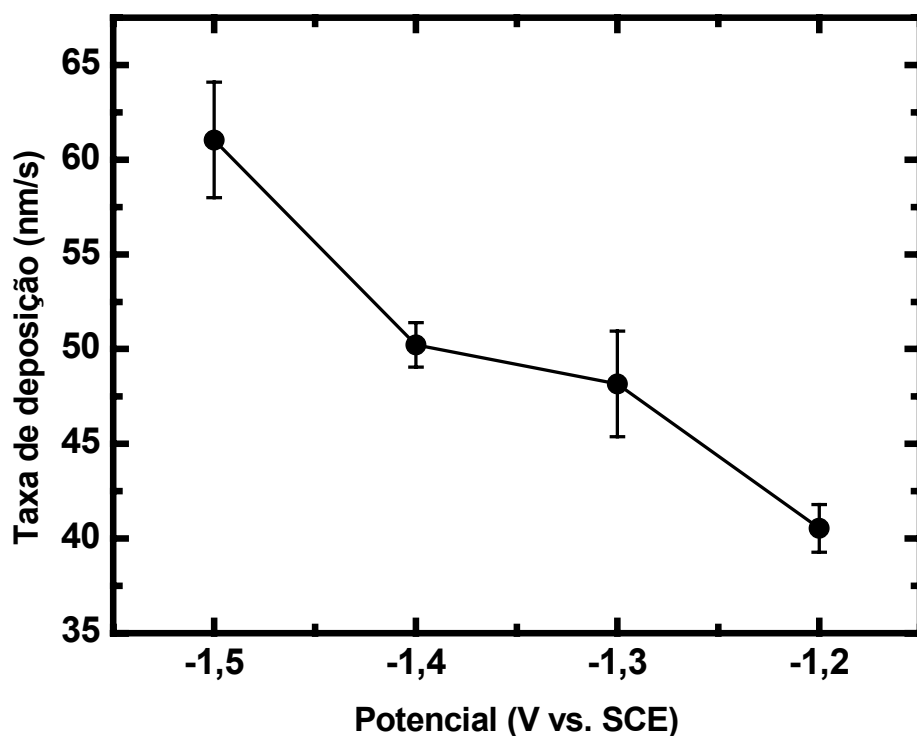


Figura (3.1.8): Taxa de deposição em função do potencial aplicado em filmes de CoP/Si.

A figura (3.1.8) mostra a taxa de deposição em relação ao potencial aplicado durante a eletrodeposição. Esse gráfico ressalta que quanto mais negativo é o potencial de deposição mais rápido ocorre o crescimento do filme.

As análises dos espectros RBS também foram utilizadas para confirmar os dados de composição da liga obtidos pela técnica de espectrometria de dispersão de energia (EDS – Energy Dispersive Spectrometry) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. Com isso foi obtida uma relação entre a espessura dos depósitos e a concentração de Co e P nos filmes.

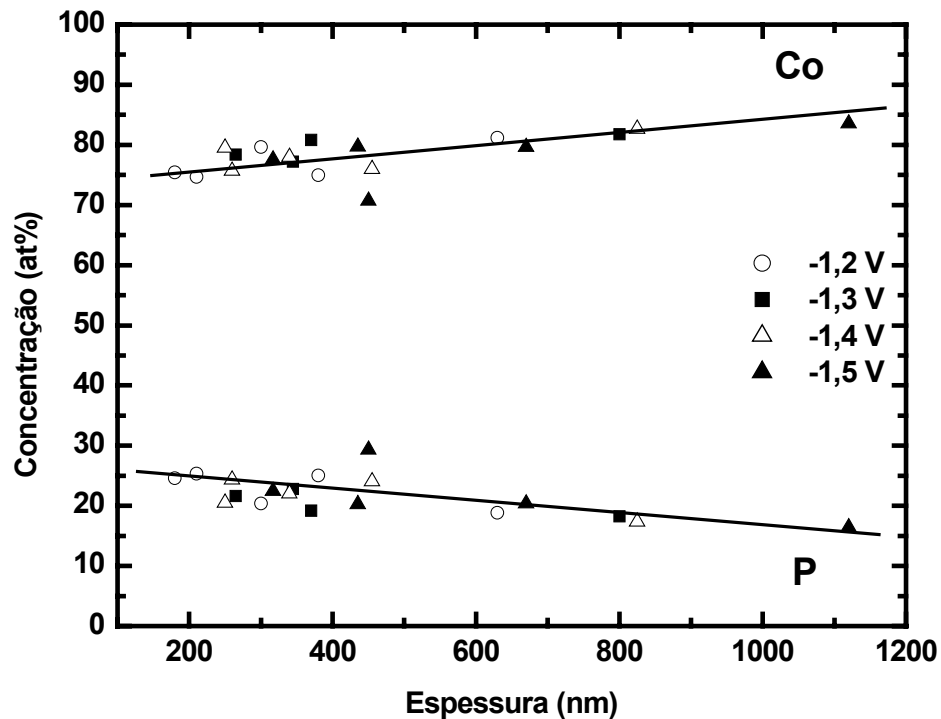


Figura (3.1.9): Gráfico da concentração de Co e P em função da espessura obtida por RBS para filmes depositados sobre Si, utilizando potenciais de deposição entre $-1,2$ e $-1,5$ V vs. SCE.

O gráfico que está sendo mostrado na figura (3.1.9), mostra a relação entre a espessura e a concentração das espécies nas ligas, eletrodepositadas com potencial de deposição que variou entre $-1,2$ e $-1,5$ V vs. SCE.. Como é possível observar, existe uma variação na composição em relação à espessura dos depósitos, ou seja, ocorre um

decréscimo na concentração de P à medida que aumenta a espessura dos depósitos, chegando a uma diferença de 9 at% entre os filmes com espessura próxima de 200 nm, com aproximadamente 25 at% de P, para os filmes com espessura acima de 800 nm, que apresentam concentração em torno de 16 at% de P. É importante ressaltar que esta variação da composição acontece de maneira independente do potencial aplicado durante a eletrodeposição.

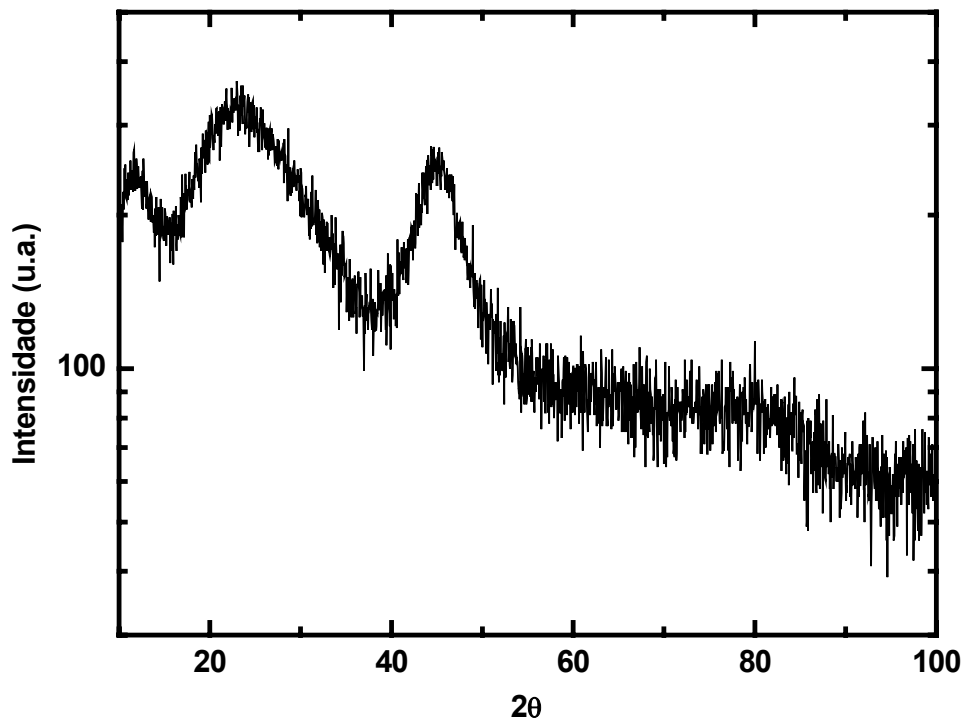


Figura (3.1.10): Análise estrutural feita por difratometria de raios-X para uma amostra de CoP/Si com 800 nm de espessura.

A análise estrutural dos filmes de CoP em Si foi realizada por difratometria de raios-X, com varredura convencional θ - 2θ e radiação $K\alpha$ do Cu. Na figura (3.1.10) é mostrado o espectro obtido para uma amostra de CoP com espessura de 1500 nm

eletrodepositada sobre Si. Devido à baixa aderência o filme se soltou do substrato, sendo possível obter um espectro de raios X sem a presença de picos referentes a difração do substrato cristalino de Si. A ausência de picos estreitos de difração que caracterizam a presença de material cristalino confirma o caráter amorfo da liga de CoP. O pico difuso para 2θ em torno de 24° é referente ao porta amostra, construído de material plástico.

3.1.2 - Eletrodeposição de CoP em Lâminas de Cu

Com o intuito de se obter filmes com maior espessura, foram realizadas deposições em substratos de Cu com superfície plana obtidos de lâminas de Cu comerciais com espessura de cerca de 0,4 mm. Os substratos planos de Cu com área de $0,48 \text{ cm}^2$ foram polidos e preparados como descrito na seção 2.1.

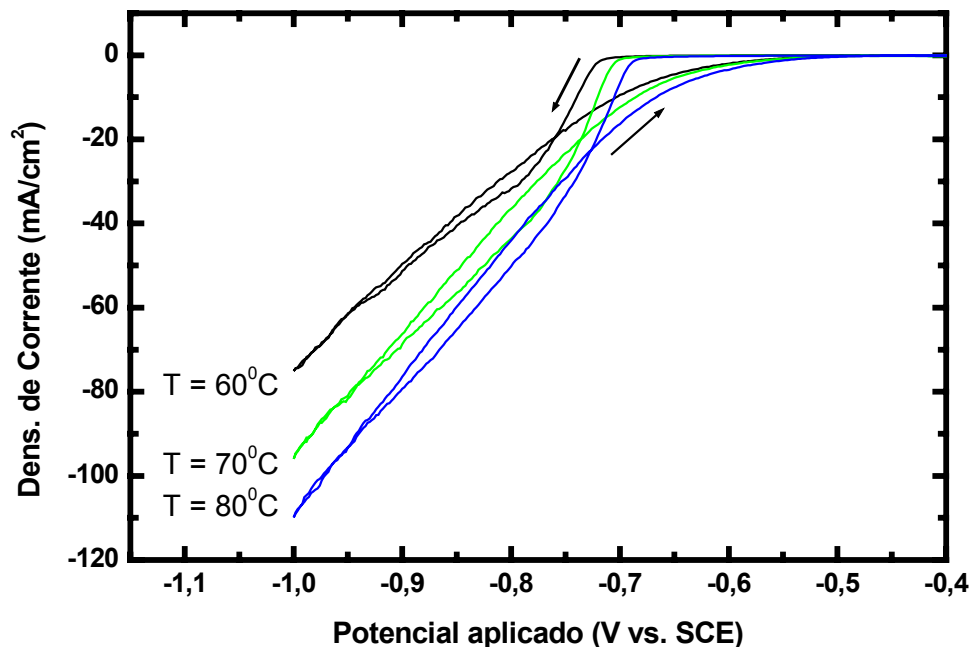


Figura (3.1.11): Voltamograma do eletrólito para deposição de CoP em função da temperatura, utilizando substrato de Cu.

Os voltamogramas da figura (3.1.11) mostram a influência da temperatura do eletrólito sobre as reações que estão ocorrendo na superfície das lâminas de Cu comerciais usadas como eletrodo de trabalho.

Para este tipo de substrato é observado que as reações catódicas estão ocorrendo para potenciais mais positivos do que para o eletrodo de Si (ver figura 3.1.1). Também em comparação com o eletrodo de Si observa-se que com o eletrodo de Cu a densidade de corrente aumenta mais rapidamente com o potencial, alcançando valores maiores para um mesmo potencial. O laço de nucleação neste caso é menor do que para o eletrodo de Si, pois no caso da eletrodeposição de metais sobre eletrodos metálicos a densidade de núcleos formados nos primeiros instantes de deposição é muito maior que na deposição sobre eletrodos semicondutores.

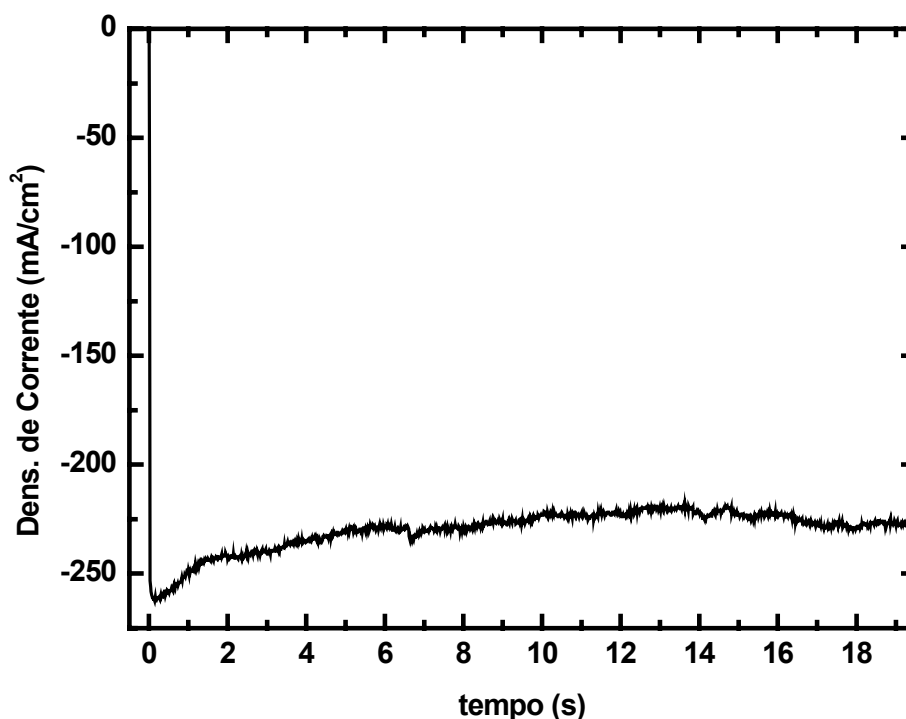


Figura (3.1.12): Transiente de corrente obtido durante a deposição da liga CoP sobre um substrato de Cu, em um potencial de $-1,2$ V vs. SCE.

Na figura (3.1.12) está sendo mostrado um transiente típico obtido durante a deposição da liga CoP sobre um substrato de Cu, que assim como nos depósitos realizados em Si, foi obtida com a solução na temperatura de 75⁰C e com um potencial de deposição de -1,2 vs. SCE.

Como nos transientes obtidos durante as eletrodeposições realizadas diretamente sobre Si, os transientes revelam baixas variações do valor da corrente em relação ao tempo de deposição.

Com a análise dos transientes de corrente obteve-se a carga total depositada em cada filme e considerando a eficiência de 47 % para o processo de deposição, foram calculadas as espessuras nominais dos filmes.

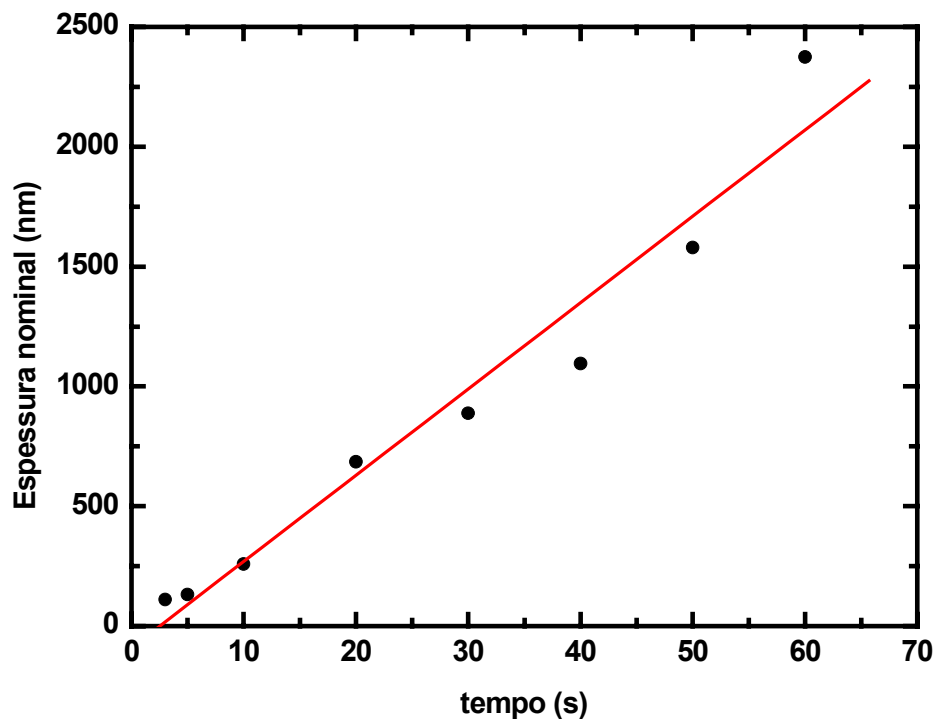


Figura (3.1.13): Espessura nominal em função do tempo de deposição em filmes de CoP eletrodepositados em substratos de Cu.

A figura (3.1.13) mostra a espessura nominal dos depósitos em função do tempo de deposição. Esse gráfico indica que existe uma dependência linear da espessura em relação ao tempo de deposição e mostra também que o crescimento dos filmes ocorre a uma taxa de 36 nm/s.

Assim como nos depósitos realizados em Si, os filmes de CoP apresentam aparência metálica brilhante, porém a aderência do filme ao substrato é muito maior, possibilitando a obtenção de depósitos com dezenas de micra de espessura.

3.1.3 - Eletrodeposição de CoP em fios de Cu

Para a deposição de camadas com geometria cilíndrica foram empregados fios de Cu comerciais, com diâmetro de 0,2 mm e 2 cm de comprimento. As eletrodeposições foram realizadas utilizando dois contra eletrodos, ou seja, o eletrodo de trabalho (fio de Cu) permanece localizado entre duas placas de Pt. Essa configuração foi adotada principalmente para garantir a uniformidade na espessura em toda a superfície circular do substrato.

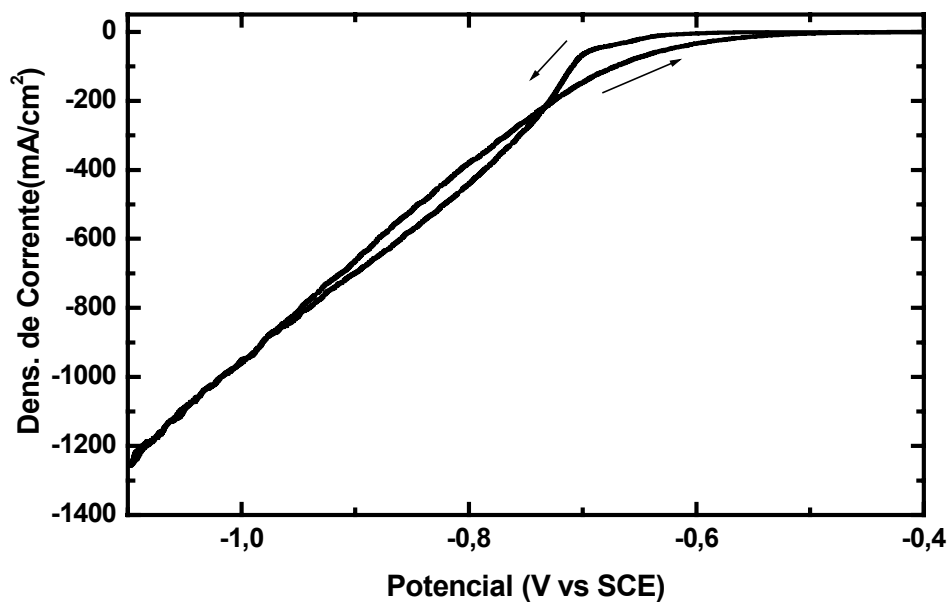


Figura (3.1.14): Voltametria cíclica utilizando o eletrólito para deposição de CoP em um fio de Cu como substrato.

A figura (3.1.14) mostra a voltametria cíclica realizada utilizando o fio de Cu como substrato. Como ocorre no substrato de Cu plano, as reações começam em um potencial de aproximadamente -0,7 V vs. SCE, sendo esse valor menos negativo que o valor obtido nas deposições realizadas diretamente sobre Si; porém o valor da densidade de corrente nesse caso é pelo menos uma ordem de grandeza maior em relação aos demais substratos.

Neste caso as eletrodeposições foram realizadas com um potencial de deposição de -1,0 V vs. SCE e a temperatura da solução permaneceu em 75 °C.

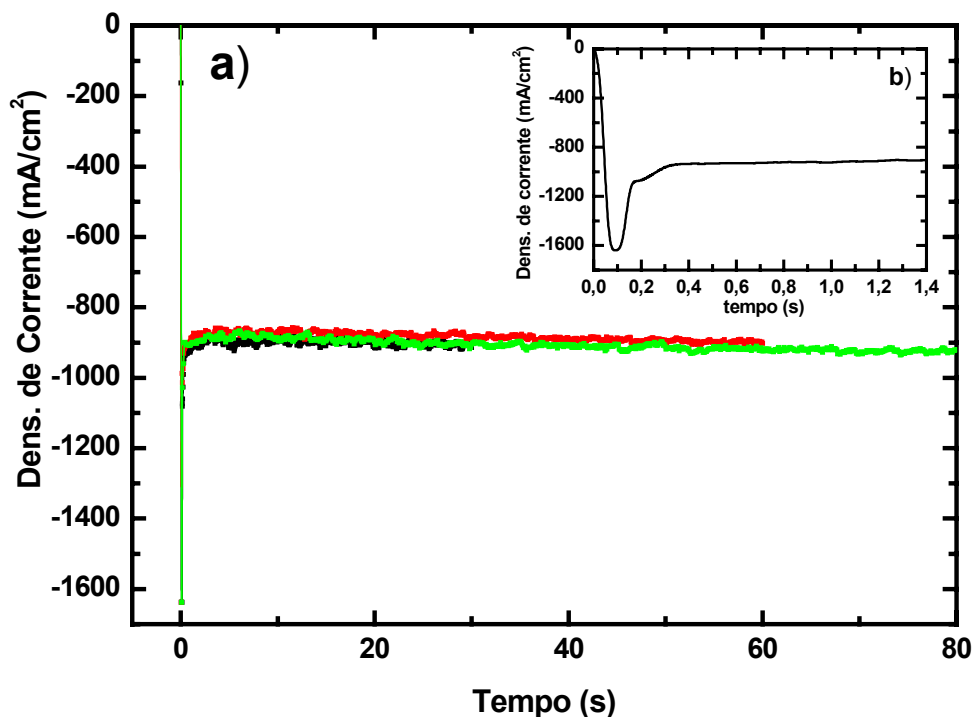


Figura (3.1.15): Transientes de corrente obtidos para a deposição da liga CoP em fios de Cu com diferentes tempos de deposição, em um potencial de $-1,0$ V vs. SCE.

A figura (3.1.15) mostra os transientes de corrente típicos para a eletrodeposição de CoP nos fios de Cu com diferentes tempos de deposição, utilizando um potencial de $-1,0$ V vs. SCE. No detalhe está o gráfico ilustrando os instantes iniciais da deposição. Neste caso, ocorre um pico de corrente, chamado de pico de nucleação, nos instantes iniciais de deposição. Esse comportamento que não é tão evidente quando as eletrodeposições são realizadas nos outros tipos de substrato, pode estar relacionado a uma possível camada de oxido na superfície do substrato, já que este não sofreu polimento eletroquímico, sendo submetido somente ao enxágüe na solução de NH_4OH antes da eletrodeposição.

Através da análise dos transientes de corrente foi obtida a carga total de cada depósito e considerando-se a eficiência de 47 % do processo de deposição foram calculados os valores da espessura nominal, mostrados na figura (3.1.16).

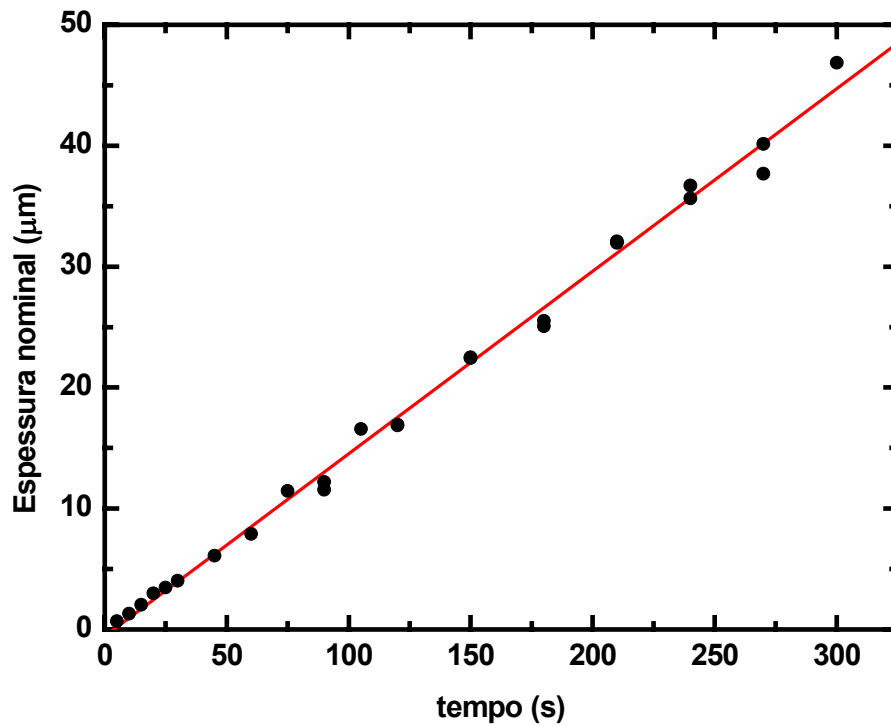


Figura (3.1.16): Espessura em função do tempo de deposição da liga de CoP nos fios de Cu com 0,2 mm de diâmetro e 1,5 cm de comprimento.

Novamente observa-se um comportamento linear, de acordo com o esperado, sendo determinada uma taxa de crescimento das camadas de 0,15 $\mu\text{m/s}$. Sobre os depósitos em fios de Cu resta ainda observar que: i) a superfície apresenta uma aparência metálica; e ii) a aderência é muito boa, permitindo depositar camadas com espessuras de dezenas de micrometros.

3.2 - Eletrodeposição de CoP em camadas de CuNi

Um dos objetivos deste trabalho é a obtenção dos filmes de CoP utilizando como substrato um material semicondutor como o Si, tornando assim o processo mais interessante em relação às aplicações tecnológicas. Porém, a baixa adesão da liga amorfa de CoP, nos filmes com espessura acima de 1200 nm a este tipo de substrato e a necessidade de obtenção de filmes mais espessos para medidas de magnetoimpedância gigante, motivaram o estudo da utilização de uma camada tampão, que depositada na superfície do substrato de Si aumentasse a adesão do CoP ao substrato, mas que não interferisse de maneira indesejada nas propriedades da liga.

Os primeiros testes foram realizados utilizando uma camada de Au depositada por evaporação sobre o substrato de Si. Nesses foi observada a formação de camadas de CoP com espessura uniforme e aparência metálica, sendo esses filmes mais brilhantes que os depositados diretamente sobre Si. Porém, devido a dificuldade de se obter as camadas de Au depositadas sobre o Si optou-se pela utilização de uma camada tampão que pudesse ser obtida pelo processo de eletrodeposição. O material que melhor se adequou a isso foi a liga de CuNi.

A eletrodeposição e caracterização da liga de CuNi em substrato de Si, tem sido a algum tempo tema de estudo no LFFS, sendo que, aspectos como eletrólito, parâmetros de deposição, morfologia e composição são características bem conhecidas. É importante salientar também que a liga de CuNi na proporção de 50 wt% de Cu e 50 wt% de Ni, não apresenta propriedades ferromagnéticas, que impossibilitariam uma caracterização magnética adequada do filme de CoP.

3.2.1 Obtenção das camadas de CuNi

As camadas de CuNi sobre Si foram obtidas de acordo com o procedimento descrito no capítulo 2.1.

Na figura (3.2.1) estão os transientes de corrente obtidos das deposições da liga de CuNi em substratos de Si, com área de 0,28 cm², aplicando-se um potencial de -1,0 V vs.

SCE. A nível de demonstração foram colocadas sobrepostas as curvas obtidas em diferentes tempos, indicando a ótima reprodutibilidade das deposições.

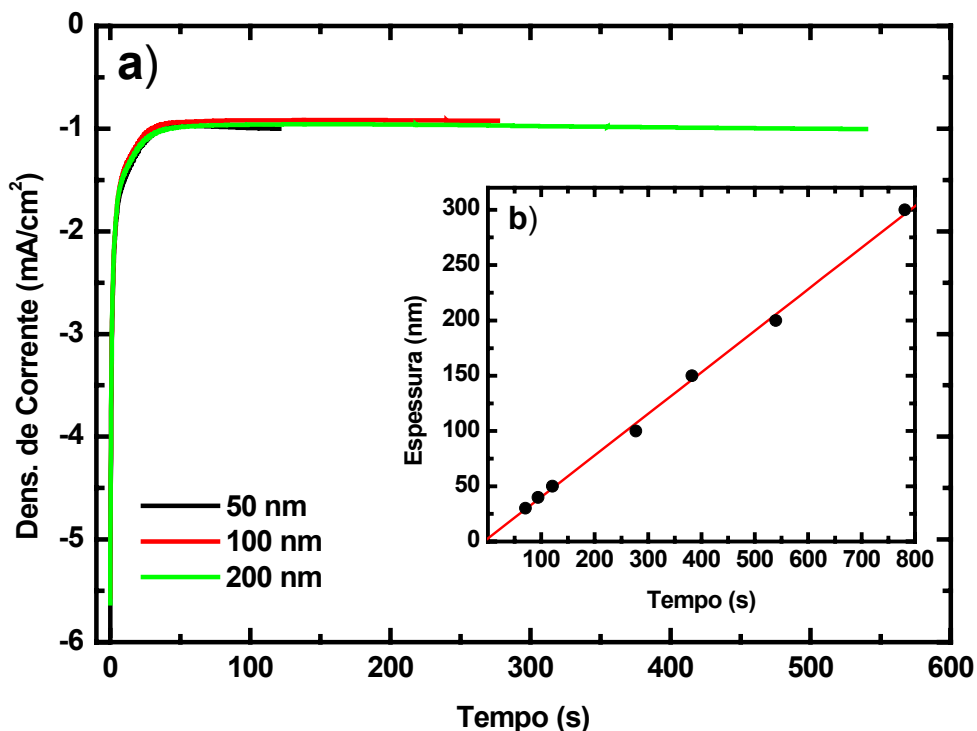


Figura (3.2.1): a) Transientes de corrente obtidos durante a eletrodeposição da liga de CuNi sobre Si, com espessuras de 50, 100 e 200 nm. b) Relação entre a espessura e o tempo de deposição para as ligas de CuNi.

Inserido à figura (3.2.1) está o gráfico da variação da espessura nominal das camadas de CuNi em função do tempo de deposição, indicando uma dependência linear com o tempo e uma taxa de deposição de 0,4 nm/s.

A caracterização morfológica da camada tampão foi realizada utilizando a técnica de microscopia de força atômica. Os resultados mostram que os depósitos de CuNi com espessuras maiores que 5 nm, formam uma superfície contínua sem falhas ou buracos. Na

figura (3.2.2) são mostradas micrografias obtidas por AFM de camadas de CuNi com espessuras de 100 nm e 200 nm e rugosidade superficial de 6 e 13 nm, respectivamente.

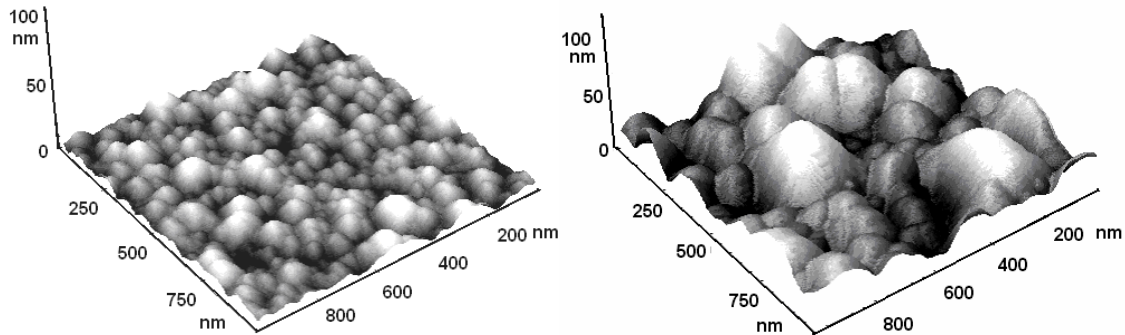


Figura (3.2.2): Micrografias obtidas por AFM de superfícies de filmes de CuNi com espessuras de a) 100 nm e b) 200 nm.

Como mostrado na figura, com o aumento da espessura ocorre o aumento do tamanho dos grãos, sendo que para os filmes com 100 nm de espessura o diâmetro médio dos grãos permanece abaixo de 100 nm, enquanto que no filmes de 200 nm de espessura o diâmetro médio dos grãos é superior a 200 nm. Alguns resultados recentes mostram ainda uma dependência linear entre a rugosidade superficial e a espessura dos depósitos de CuNi [96].

3.2.2 - Eletrodeposição de CoP nas camadas de CuNi

Com base nos resultados já obtidos da deposição de CoP sobre Si e sobre Cu, foi determinado que todas as voltametrias e deposições de CoP sobre camadas de CuNi seriam realizadas com a solução na temperatura de 75 °C.

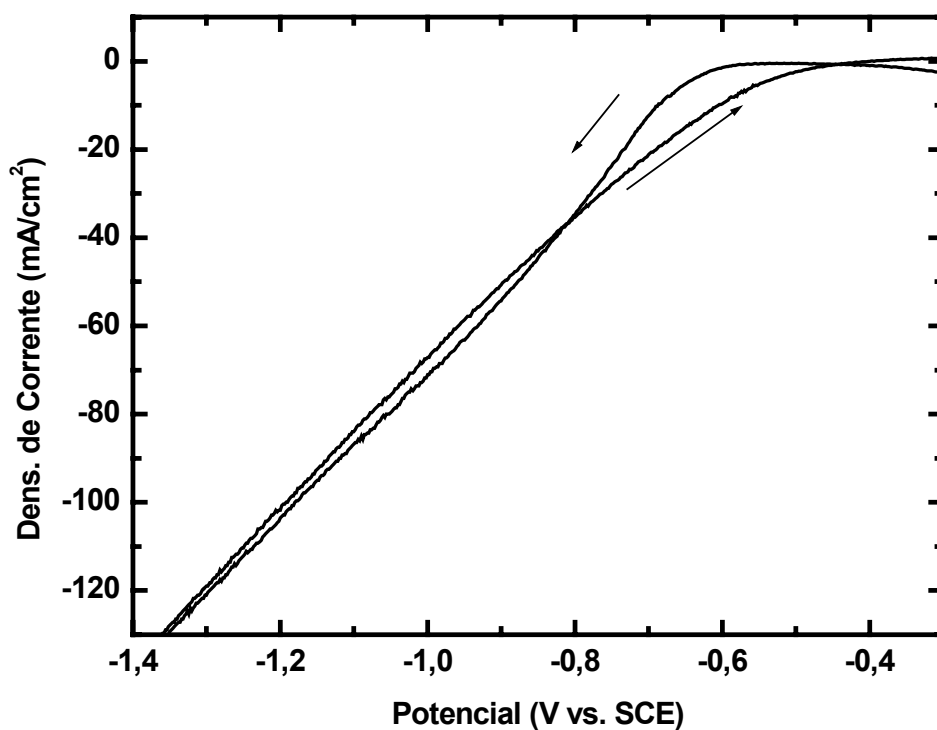


Figura (3.2.3): Voltametria cíclica da solução de CoP utilizando como substrato uma camada da liga CuNi com 100 nm de espessura.

Na figura (3.2.3) é mostrado a voltametria cíclica obtida com o eletrólito para a deposição de CoP utilizando as camadas de CuNi/Si como substrato. Neste caso, o potencial variou de 0 a -1.4 V vs. SCE., e as reações passam a ocorrer a partir do potencial de aproximadamente -0.7 V vs. SCE; este valor é semelhante ao observado nas voltametrias obtidas com os substratos de Cu, mas novamente menos negativo que o valor observado nas voltametrias realizadas diretamente sobre o Si. Neste caso, o laço de nucleação também é menor que o obtido para o substrato de Si.

O valor de potencial escolhido para serem realizadas as deposições foi de -1.2 V vs. SCE sendo a espessura dos depósitos controlada através do tempo de deposição. Na

figura (3.2.4) são mostrados os transientes de corrente típicos obtidos durante a deposição de CoP sobre camadas de CuNi eletrodepositadas sobre Si. Na figura vemos deposições realizadas sobre camadas de CuNi com 50 e 200 nm de espessura, indicando que não ocorrem variações significativas durante o processo de deposição em relação à espessura da camada de CuNi.

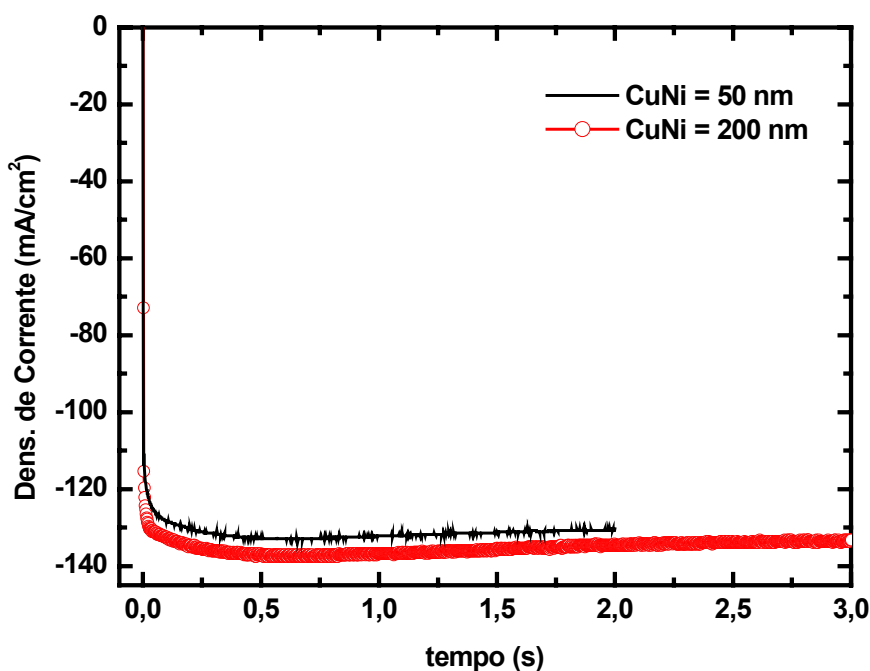


Figura (3.2.4): Transientes de corrente obtidos durante a deposição de CoP sobre camadas de CuNi com diferentes espessuras.

Através dos transientes de corrente foram obtidos os valores de carga e determinada a espessura dos depósitos, considerando uma eficiência de 47 % para o processo de deposição. Na figura (3.2.5) é mostrado a relação entre a espessura e o tempo de deposição para filmes de CoP depositados em camadas de 50 e 200 nm de CuNi, o que revela que o crescimento ocorre de maneira linear com o tempo a uma taxa de deposição de 34 nm/s. É importante salientar também que, como é visto na figura, a taxa de deposição da liga CoP não varia em relação a espessura da camada de CuNi.

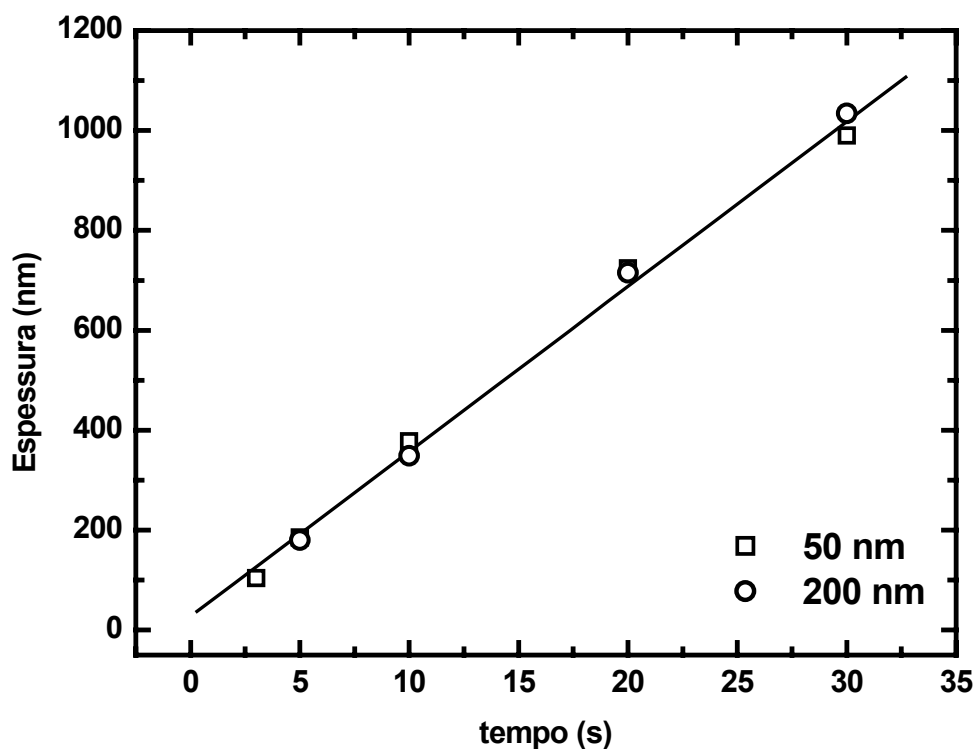


Figura (3.2.5): Relação entre a espessura e o tempo de deposição para filmes de CoP depositados em camadas de CuNi com diferentes espessuras, sendo □) 50 nm e o) 200 nm.

Assim como nos filmes depositados diretamente sobre Si, foi utilizada a técnica de espectrometria de dispersão de energia (EDS – Energy Dispersive Spectrometry) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura para a determinação da composição relativa dos elementos contidos na liga. Para isso foram utilizados filmes entre 100 e 1100 nm de espessura depositados sobre camadas de CuNi com 50 e 200 nm de espessura.

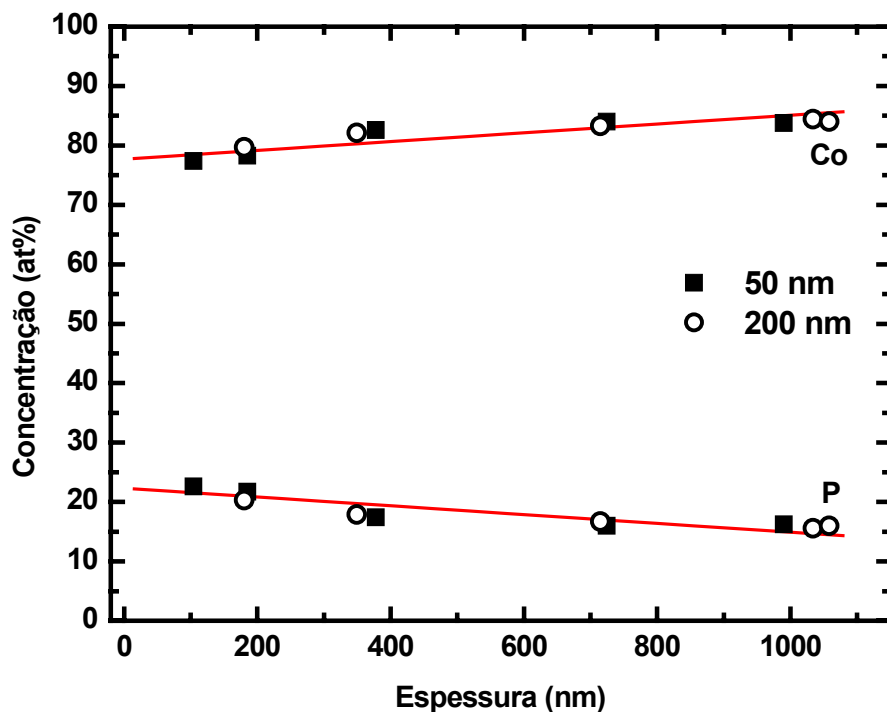


Figura (3.2.6): Concentração de Co e de P na liga em relação a espessura dos filmes para camadas de CuNi em Si com espessuras de ■) 50 nm e ○) 200 nm.

A figura (3.2.6) mostra a variação da concentração em relação à espessura dos filmes eletrodepositados sobre camadas de CuNi. O gráfico mostra que assim como nos depósitos realizados diretamente sobre o substrato de Si, ocorre uma diminuição na concentração P e, conseqüentemente, um aumento na concentração de Co, à medida em que se aumenta a espessura dos filmes. Nos filmes com espessura abaixo de 200 nm a concentração de P permanece acima de 20 at%, enquanto que nos filmes com espessura maior que 800 nm essa concentração fica em torno de 16 at%. Como também indicado na figura, essa variação na concentração é independente da espessura da camada tampão de CuNi utilizada.

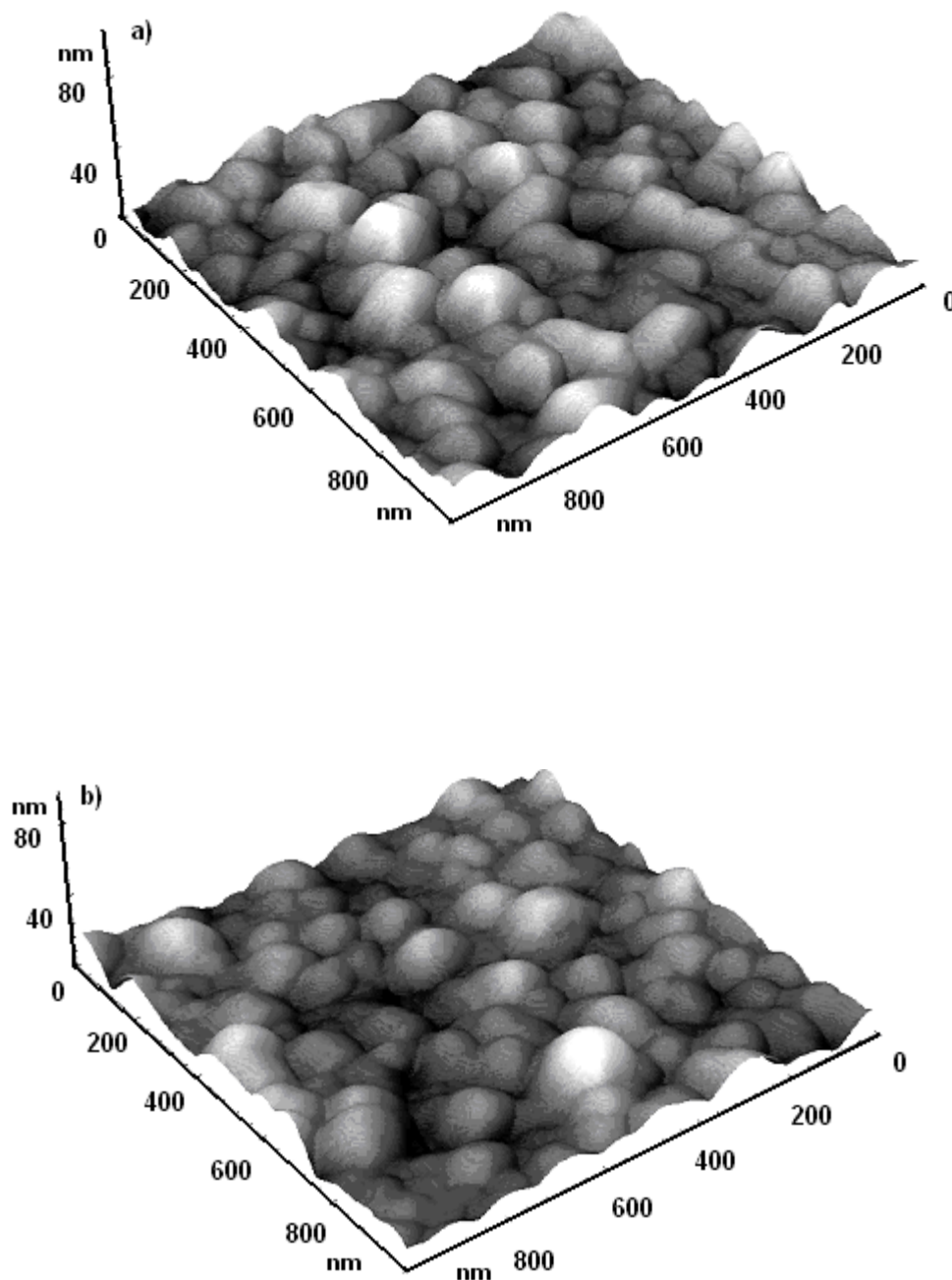


Figura (3.2.7): Micrografia obtidas por AFM da superfície de filmes de CoP com: a) 27 nm e b) 88 nm de espessura depositados sobre camadas de CuNi com espessura de 200 nm.

Imagens da topografia dos filmes de CoP sobre camadas de CuNi foram obtidas por microscopia de força atômica. Na figura (3.2.7) estão ilustradas as topografias de filmes de CoP com 27 e 88 nm de espessura eletrodepositadas sobre camadas de CuNi com 200 nm de espessura. Nas duas figuras observa-se a formação de uma estrutura granular compacta, sendo o tamanho médio dos grãos de aproximadamente 100 nm. A rugosidade superficial medida nestes filmes foi de 7 nm, sendo este um valor menor que a rugosidade da camada de CuNi utilizada como substrato.

O estudo mais detalhado a respeito da evolução da rugosidade será descrito na seção 3.6.

3.3 – Eletrodeposição de CoP em camadas de Au/Cr e Cu/Au/Cr

Os resultados de rugosidade superficial obtidos para os depósitos realizados sobre camadas de CuNi depositadas em Si, que revelam os baixos valores de rugosidade superficial para os filmes de CoP, nos motivou a realizar um estudo a respeito da evolução da rugosidade superficial em relação a espessura dos depósitos. Para isso foi escolhido como substrato camadas com baixa rugosidade de Au/Cr produzidas por evaporação em lâminas de vidro. E para avaliar o comportamento da rugosidade do CoP em relação à rugosidade do substrato, uma camada de Cu foi eletrodepositada sobre as camadas de Au/Cr, alterando de maneira controlada a rugosidade do substrato.

Como indicado na seção 2.1, as camadas de Cu foram eletrodepositadas através do método galvanostático (ver capítulo 2.1.4), utilizando um valor de densidade de corrente de 12 mA/cm^2 , por 120 s, resultando em filmes com aproximadamente 500 nm de espessura. A área do substrato é de $0,63 \text{ cm}^2$.

Para a obtenção dos filmes de CoP em camadas de Au/Cr e Cu/Au/Cr foi adotado o mesmo procedimento das eletrodeposições nos demais substratos planos, ou seja, a solução permaneceu na temperatura de 75°C e o potencial aplicado foi de $-1,2 \text{ V vs. SCE}$.

Filmes com até 3500 nm foram obtidos e todos os depósitos apresentam aparência metálica brilhante, sendo a coloração dos filmes depositados sobre Cu/Au/Cr, levemente mais escura que os filmes depositados diretamente sobre a camada de Au/Cr. Os filmes com até 3500 nm de espessura apresentam boa aderência ao substrato, sendo que nos

filmes mais espessos ocorreu a formação de bolhas, rachaduras e o descolamento dos depósitos.

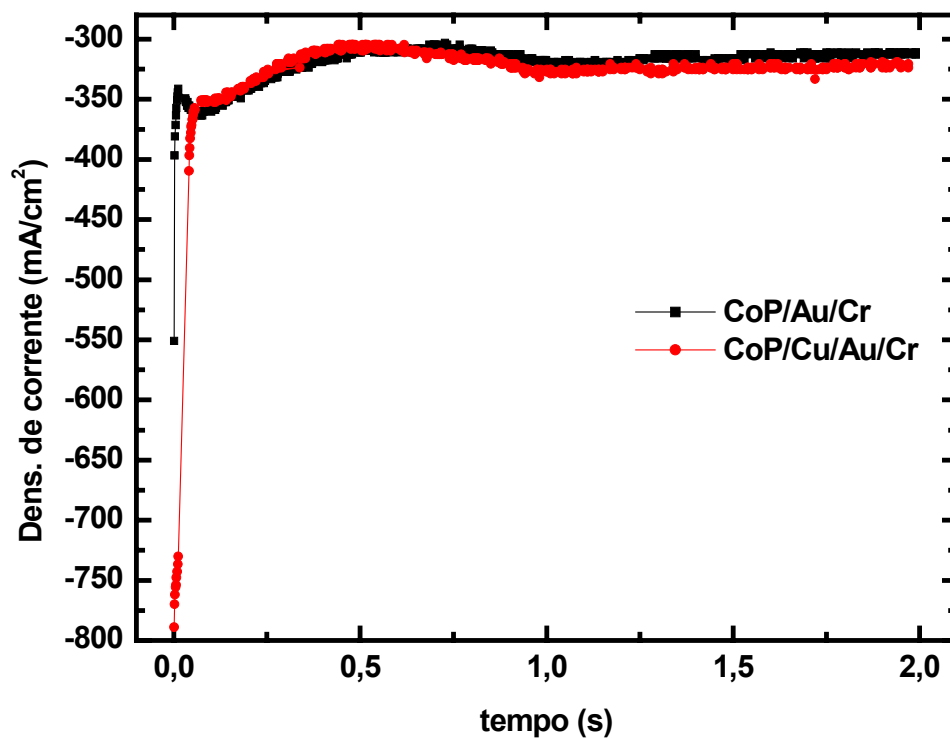


Figura (3.3.1): Transientes de corrente típicos para a deposição da liga CoP em camadas de Au/Cr/vidro (■) e Cu/Au/Cr/vidro (●).

A figura (3.3.1) mostra os transientes típicos obtidos para a deposição da liga nas camadas de Au/Cr/vidro e Cu/Au/Cr/vidro.

Essa figura mostra que assim como nos depósitos de CoP sobre fios de Cu, os transientes apresentam o chamado pico de nucleação, sendo que esse pico é mais intenso quando a deposição ocorre sobre o Cu do que quando a deposição é realizada diretamente sobre o Au. Em ambas as curvas a densidade de corrente é aproximadamente a mesma, indicando que a camada de Cu não interfere no processo de deposição.

Com a análise dos transientes e considerando novamente que a eficiência do processo de deposição é de 47 %, foram obtidos os valores das espessuras dos filmes.

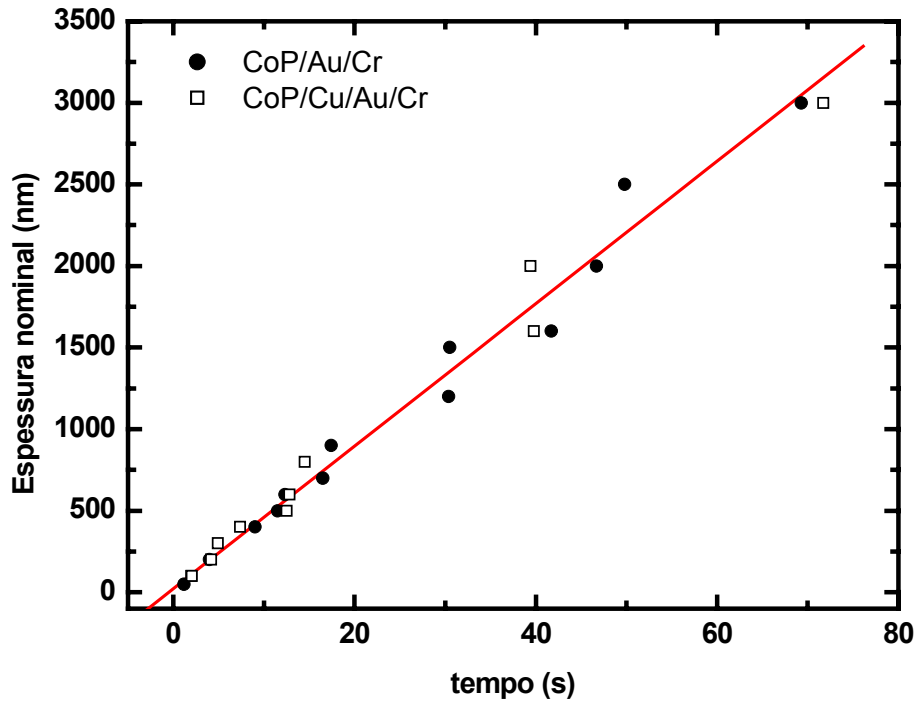


Figura (3.3.2): Espessura nominal em função do tempo de deposição para os filmes de CoP depositados sobre Au/Cr/vidro (●) e Cu/Au/Cr/vidro (□).

A figura (3.3.2) mostra a espessura nominal em função do tempo de deposição. O gráfico indica novamente uma dependência linear da espessura com o tempo, sendo que esse comportamento não depende se o filme foi depositado sobre a camada de Cu ou diretamente sobre a camada de Au. O gráfico mostra ainda que o crescimento dos filmes ocorre a uma taxa de 45 nm/s.

3.4 - Discussão dos Resultados de Eletrodeposição da Liga

Os resultados mostrados na sessão anterior descrevem o processo de eletrodeposição e as principais propriedades dos filmes amorfos de CoP preparadas em diferentes substratos. Na tabela (3.4.1) estão relacionados os principais parâmetros de deposição nos diferentes substratos.

| Substrato | Área (cm ²) | Potencial (V/SCE) | Taxa de deposição (nm/s) |
|-------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|
| Si | 0,48 | -1,2 | 40 |
| Cu | 0,48 | -1,2 | 36 |
| Cu-fio | 0,125 | -1,0 | 150 |
| CuNi/Si | 0,28 | -1,2 | 34 |
| Au/Cr/vidro | 0,63 | -1,2 | 44 |

Tabela (3.4.1): Resumo dos parâmetros de deposição utilizado nos diferentes tipos de substratos.

Em todos os substratos utilizados a espessura dos depósitos aumenta de maneira linear com o tempo de deposição. Os resultados para a taxa de deposição listadas na tabela acima, mostram que, independentemente do tipo de substrato utilizado, a taxa de deposição da liga amorfa de CoP em superfícies planares é praticamente a mesma. A maior diferença foi observada para a deposição da liga em fios de Cu; neste caso a alta taxa de deposição pode estar relacionada à geometria cilíndrica do substrato.

As análises das voltametrias cíclicas indicam que as reações ocorrem a partir de um potencial de $-0,8$ V vs. SCE quando a voltametria é realizada diretamente sobre o substrato de Si e $-0,7$ V vs. SCE em todos os demais substratos utilizados, quando a solução está a temperatura de 75 °C. Apesar disso, a escolha do potencial a ser usado foi realizada através de uma análise visual da morfologia resultante após as deposições.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que os filmes de CoP eletrodepositados sobre Si apresentam morfologia granular, sendo que os grãos compactos com diâmetro médio de 350 nm, estão uniformemente distribuídos pela superfície.

Essas imagens mostram também que durante a eletrodeposição, ocorre a formação de núcleos de crescimento, sendo este um comportamento típico da eletrodeposição de metais em semicondutores. Neste caso o crescimento tridimensional dos núcleos pode estar relacionado a um possível crescimento em colunas ou colunar.

Ainda não existe na literatura uma descrição exata das reações de oxi-redução que ocorrem durante a eletrodeposição da liga de CoP. Porém, utilizando as equações (1.4.7), (1.4.8) e (1.4.9) e considerando que a concentração média dos depósitos é de 20 at% de P, ou seja, para cada átomo de P reduzido ocorre a redução de 4 átomos de Co, e ainda que são necessários dois elétrons para cada átomo de Co e três elétrons para cada átomo de P, foi determinado que 11 elétrons são envolvidos na redução da liga CoP.

Utilizando estes dados juntamente com a carga total depositada, obtida da integração dos transientes de corrente, e da equação (2.1.2), foi realizado o cálculo da espessura dos depósitos. No entanto, comparando-se os resultados com os valores obtidos por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford, de espectros com perfis de energia distintos para o Co e para o P, foi verificado que a eficiência do processo de eletrodeposição de CoP é de 47 %. Esse valor de eficiência passou então a ser utilizado para o cálculo da espessura nominal das camadas eletrodepositadas.

Considerando que o feixe de partículas alfa utilizado nas medidas possui diâmetro de 2 mm e que os espectros simulados ajustam adequadamente os espectros experimentais, pode-se concluir que a espessura dos filmes é uniforme e que os átomos de P estão uniformemente distribuídos na matriz de Co.

Todos os depósitos apresentam aparência metálica, sendo que os filmes depositados diretamente sobre o Si apresentam baixa adesão, impossibilitando a obtenção de depósitos com espessura superior a 1300 nm. A utilização da camada tampão de CuNi aumentou a adesão dos depósitos de CoP ao substrato de Si. Os filmes depositados sobre substratos de Cu (lâmina ou fio) têm grande aderência ao substrato, sendo possível depositar filmes com espessuras da ordem de dezenas de microns.

Os resultados estruturais obtidos por difratometria de raios-X indicam que a liga eletrodepositada de CoP apresenta características amorfas, não sendo observados picos estreitos relacionados com um ordenamento de longo alcance.

As análises por RBS e EDS mostraram uma dependência da concentração das espécies da liga em relação a espessura dos filmes. Neste caso foi observada uma variação de até 10 at% nos filmes com até 1100 nm de espessura depositados com valores de potencial entre $-1,0$ e $-1,5$ V vs. SCE.. É importante salientar que a variação na composição ocorre de maneira independente ao potencial de deposição utilizado. Nos filmes com espessura entre 50 e 500 nm a concentração de P permanece próximo a 23 at%, enquanto que nos filmes cuja espessura é superior a 700 nm a concentração de P se mantém abaixo de 20 at%. Essa variação ocorre tanto nos filmes eletrodepositados diretamente no Si quanto quando é utilizada a camada tampão de CuNi.

Foi a primeira vez que este comportamento foi observado, sendo que não foram encontrados na literatura resultados semelhantes obtidos por outros pesquisadores.

3.5 - Caracterização magnética

3.5.1 – CoP em Si

Os primeiros resultados da caracterização magnética foram obtidos através de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em um magnetômetro de efeito Kerr magneto-ótico.

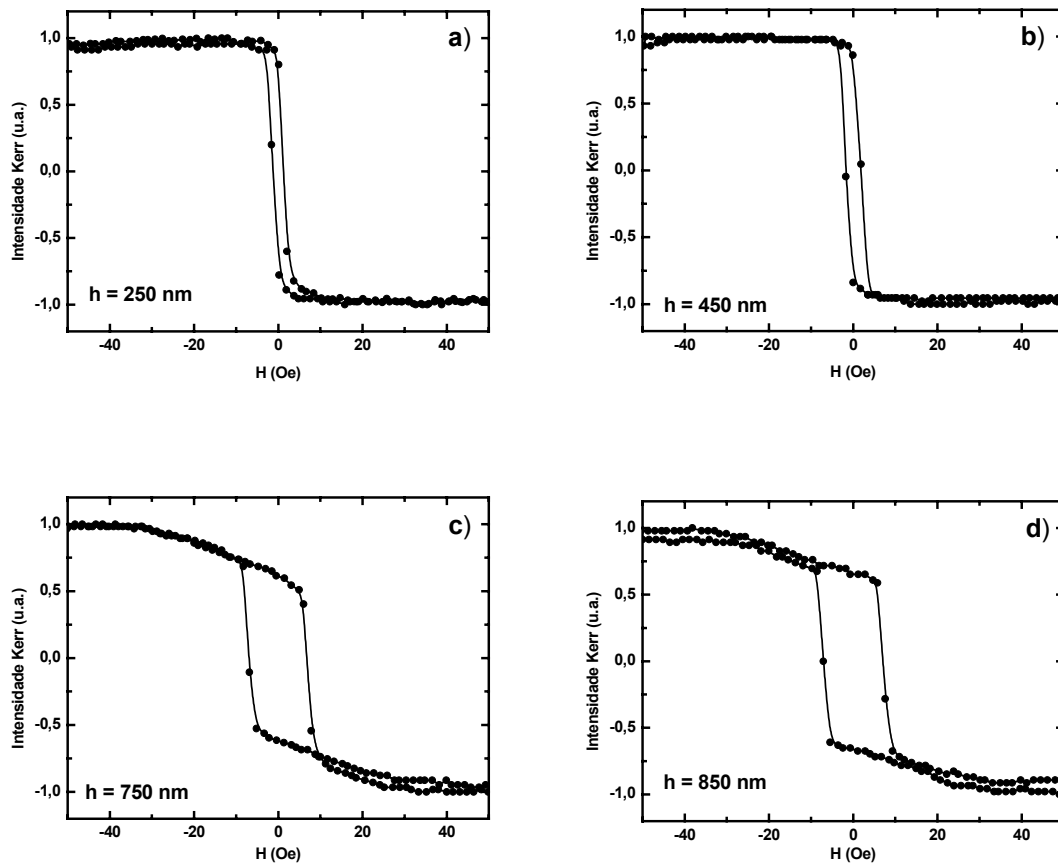


Figura (3.5.1): Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas através de magnetometria de efeito Kerr para amostras de CoP/Si com espessuras de: a) 250 nm, b) 450 nm, c) 750 nm e d) 850 nm.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com o campo magnético de até 10 kOe sendo aplicado na direção paralela à superfície da amostra.

Na figura (3.5.1) estão ilustradas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, medidas em amostras com diferentes espessuras. A visualização das curvas indica um aumento no campo coercivo e um decréscimo na magnetização remanente relativa à medida que a espessura dos depósitos aumenta. Este comportamento pode ser mais bem visualizado na figura (3.5.2), onde são mostradas as variações do campo coercivo e da razão entre a magnetização remanente e de saturação em função da espessura dos depósitos.

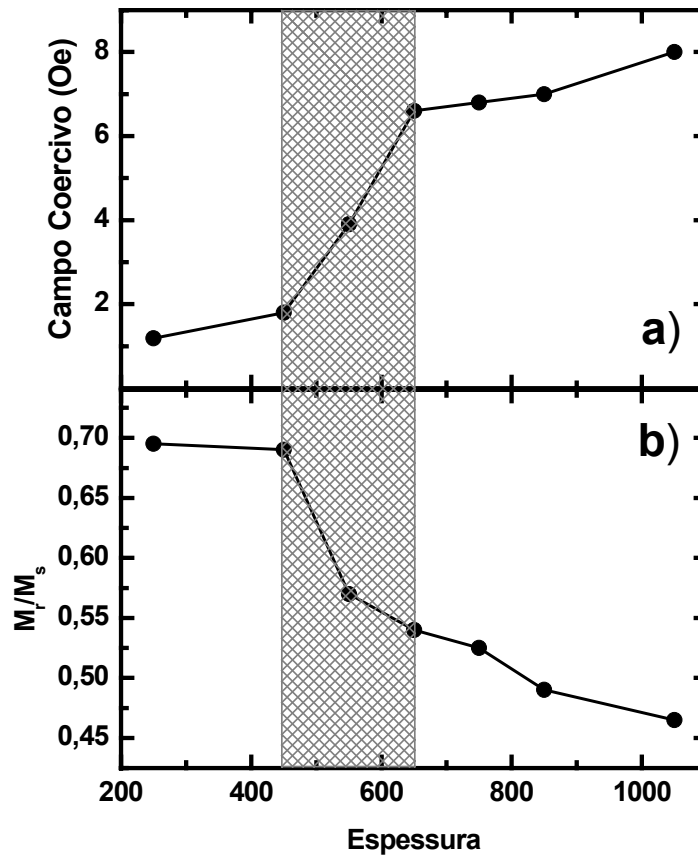


Figura (3.5.2): a) Campo coercivo e b) razão M_r/M_s em função da espessura dos depósitos de CoP/Si.

Este comportamento pode estar relacionado à variação da direção da anisotropia magnética e conseqüentemente à rotação do eixo de fácil magnetização. Ou seja, as curvas de histerese obtidas para os filmes com espessura abaixo de 600 nm mostram alta remanência e também que a inversão da magnetização ocorre de maneira abrupta, indicando assim que anisotropia magnética está paralela ao plano da amostra. Por outro lado, as curvas de histerese obtidas para os filmes com espessura acima de 600 nm mostram um decréscimo no valor da remanência e também que ocorre um decréscimo linear no valor da magnetização em função do campo magnético aplicado antes da inversão abrupta da magnetização, o que indica a existência de duas componentes da magnetização, uma paralela e outra perpendicular ao plano da amostra. A região hachurada da figura (3.5.2) destaca o intervalo de espessura onde pode estar ocorrendo o início da transição

O valor do campo coercivo variou entre 1 e 8 Oe em amostras com espessuras entre 250 e 1050 nm de espessura estando de acordo com os resultados já publicados na literatura [25,97].

3.5.2 – CoP em Cu

A caracterização magnética dos filmes de CoP sobre Cu foi realizada através de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado utilizando o AGFM, construído no escopo desta tese de doutorado (ver seção 2.6.2) durante a realização do trabalho. Na figura (3.5.3) são mostradas as curvas de magnetização normalizadas para amostras com espessuras entre 130 e 2400 nm. As curvas foram obtidas em temperatura ambiente, com o campo magnético variando entre -100 Oe +100 Oe sendo este aplicado na direção paralela ao plano do filme.

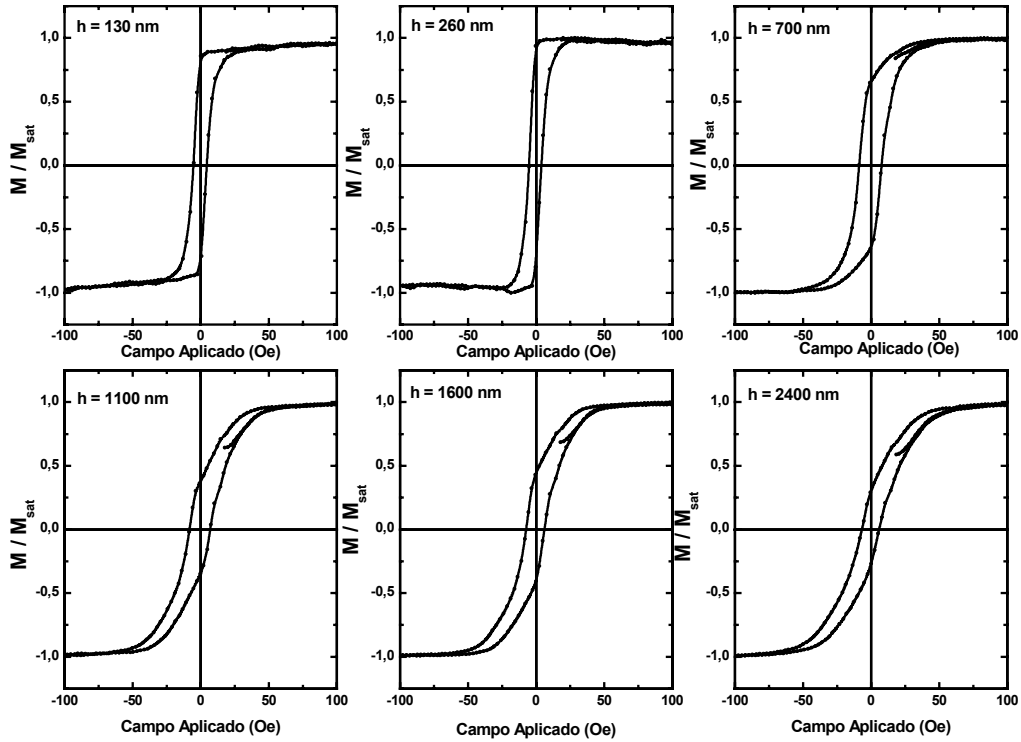


Figura (3.5.3): Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas em um AGFM, para amostras de CoP com espessuras entre 130 e 2400 nm, eletrodepositadas sobre Cu.

Analisando a sequência de gráficos é possível verificar que assim como nos depósitos realizados em substrato de Si, o aumento da espessura causa um decréscimo da remanência, indicando a ocorrência de variação na direção da anisotropia magnética. A variação na direção da anisotropia também começa a ocorrer nos filmes com espessura dentro de um intervalo próximo a 600 nm.

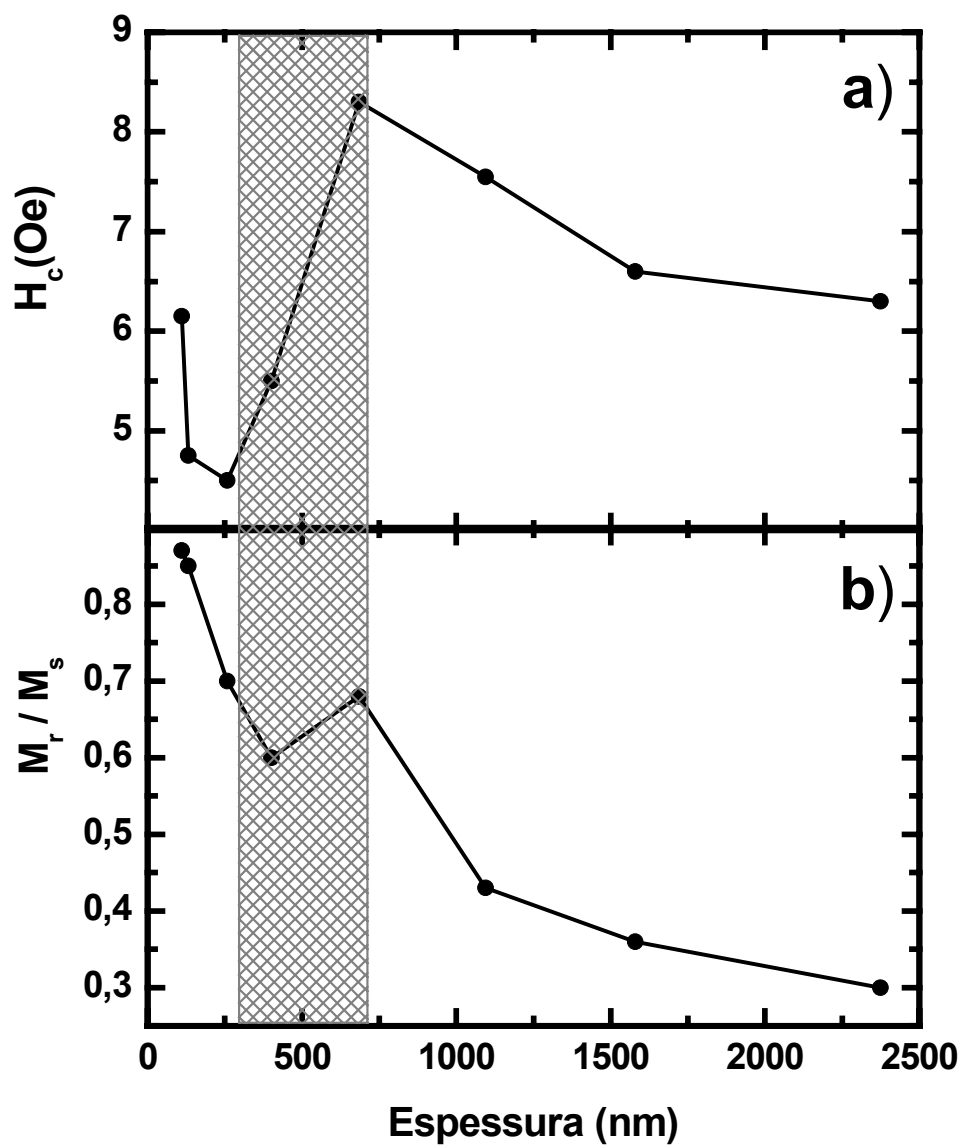


Figura (3.5.4): a) Campo coercivo e b) razão M_r/M_s em função da espessura dos filmes de CoP eletrodepositados em substratos de Cu.

O campo coercivo das camadas de CoP em Cu variou entre 4,5 e 8,5 Oe, sendo o comportamento do H_c em função da espessura mostrado na figura (3.5.4a). Como pode ser visto, o campo coercivo apresenta um mínimo para espessuras próximas de 250 nm, e aumenta para 8,5 Oe para espessuras de cerca de 700 nm, voltando a decrescer em valor para espessuras superiores a esta, estabilizando-se em torno de 6,5 Oe.

A figura (3.5.4b) mostra o gráfico da remanência em função da espessura dos depósitos. Este gráfico foi obtido através da análise das curvas normalizadas de magnetização em função do campo magnético aplicado, da figura (3.4.3). Pode-se constatar facilmente o decréscimo da razão M_r/M_s com o aumento da espessura dos filmes. O intervalo de espessura, associado ao surgimento da componente perpendicular da direção da anisotropia magnética, está indicado pela região hachurada das figuras.

3.5.3 – CoP em camadas de CuNi/Si

Medidas magnéticas em amostras de CoP eletrodepositadas sobre camadas de CuNi/Si foram realizadas utilizando o AGFM com o campo sendo aplicado na direção paralela ao plano do filme em temperatura ambiente. Foram utilizadas camadas de CuNi com diferentes espessuras, sendo estas, 50, 100, 200 e 500 nm. A espessura do CoP variou entre 50 e 2300 nm de espessura.

Neste caso houve uma grande variação no valor do campo coercivo tanto em relação à espessura da camada de CoP quanto na espessura da camada de CuNi, sendo observado um valor de 34 Oe para um filme de 50 nm eletrodepositado em uma camada de 500 nm de CuNi e um valor mínimo de 5 Oe para um filme de 250 nm, depositado sobre uma camada de 50 nm de CuNi.

Na figura (3.5.5) estão os gráficos mostrando o comportamento do campo coercivo e da razão M_r/M_s em função da espessura dos filmes de CoP eletrodepositados em camadas de CuNi com diferentes espessuras, obtidos das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado.

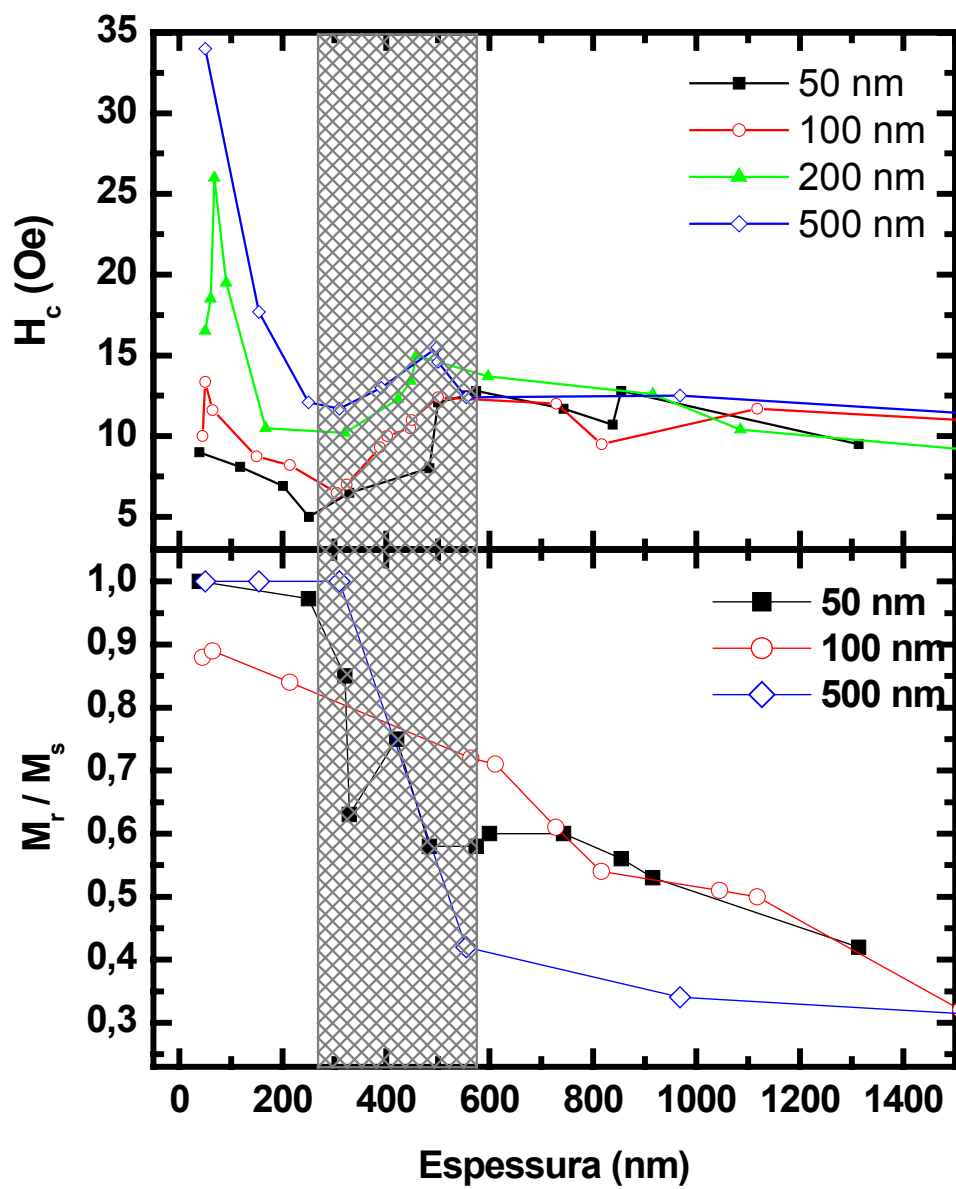


Figura (3.5.5): a) Campo coercivo e b) razão M_r/M_s em função da espessura dos depósitos de CoP eletrodepositados em camadas de CuNi com diferentes espessuras, sendo: ■) 50 nm, ○) 100 nm, ▲) 200 nm e ◇) 500 nm.

Como mostrado na figura (3.5.5a), o mesmo comportamento do campo coercivo é observado para as camadas de CuNi com diferentes espessuras, ou seja, um decréscimo no valor do H_c para filmes com espessura de até aproximadamente 250 nm, onde um valor mínimo de H_c é alcançado e nos filmes com espessura superior a 600 nm os valores de H_c tendem a permanecer constantes, em um valor em torno de 10 Oe.

Esses gráficos podem ser comparados ao gráfico obtido das medidas feitas nos filmes de CoP eletrodepositados sobre lâminas de Cu. Nesse caso o comportamento do H_c em função da espessura apresenta o mesmo comportamento, inclusive em relação a espessura do filme que apresenta o mínimo valor de H_c , porém os valores de H_c são menores nos filmes depositados sobre Cu do que nos filmes depositados sobre CuNi.

A análise da figura (3.5.5b) indica que, independentemente da espessura da camada de CuNi a razão M_r/M_s diminui com o aumento da espessura dos depósitos, mais uma vez indicando a possibilidade de estar ocorrendo a rotação do eixo fácil de magnetização, de uma direção paralela ao plano para uma direção perpendicular ao plano do filme, à medida que a espessura do depósito aumenta. A região hachurada da figura indica o intervalo de espessura onde pode estar iniciando-se o processo de rotação da anisotropia magnética.

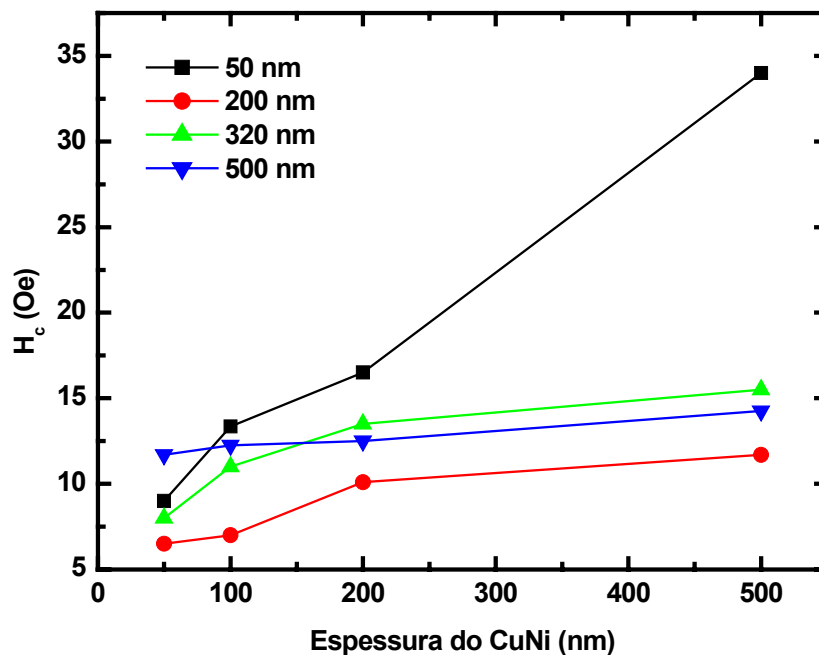


Figura (3.5.6): Gráfico da coercividade em função da espessura da camada de CuNi, para filmes de CoP com diferentes espessuras.

Na figura (3.5.6) está ilustrado o comportamento da coercividade em função da espessura da camada de CuNi, para filmes com diferentes espessuras. A maior variação ocorre nos depósitos com menor espessura, como pode ser verificado para o filme de 50 nm, que quando é depositado sobre uma camada de 50 nm de espessura de CuNi tem um H_c de 9 Oe enquanto que para a mesma espessura do CoP mas depositado sobre uma camada de 500 nm de CuNi o H_c aumenta para 34 Oe. Para filmes de CoP mais espessos, acima de 200 nm, a variação da coercividade em relação a espessura da camada tampão de CuNi é menor, ou seja, o H_c permanece menor que 15 Oe para todas as espessuras da camada de CuNi, estudadas.

3.5.4 – CoP em Au/Cr/vidro e CoP em Cu/Au/Cr/vidro

As medidas magnéticas foram feitas no AGFM, revelando uma grande variação no valor do H_c em função da espessura dos filmes. Nos filmes depositados diretamente sobre Au/Cr o valor do H_c variou entre 26 e 5,5 Oe, já nos filmes depositados sobre a camada de Cu/Au/Cr o valor do H_c variou entre 65 e 7 Oe. Na figura (3.5.7) estão algumas curvas de histerese obtidas para filmes com diferentes espessuras; as curvas estão todas normalizadas em relação a magnetização de saturação.

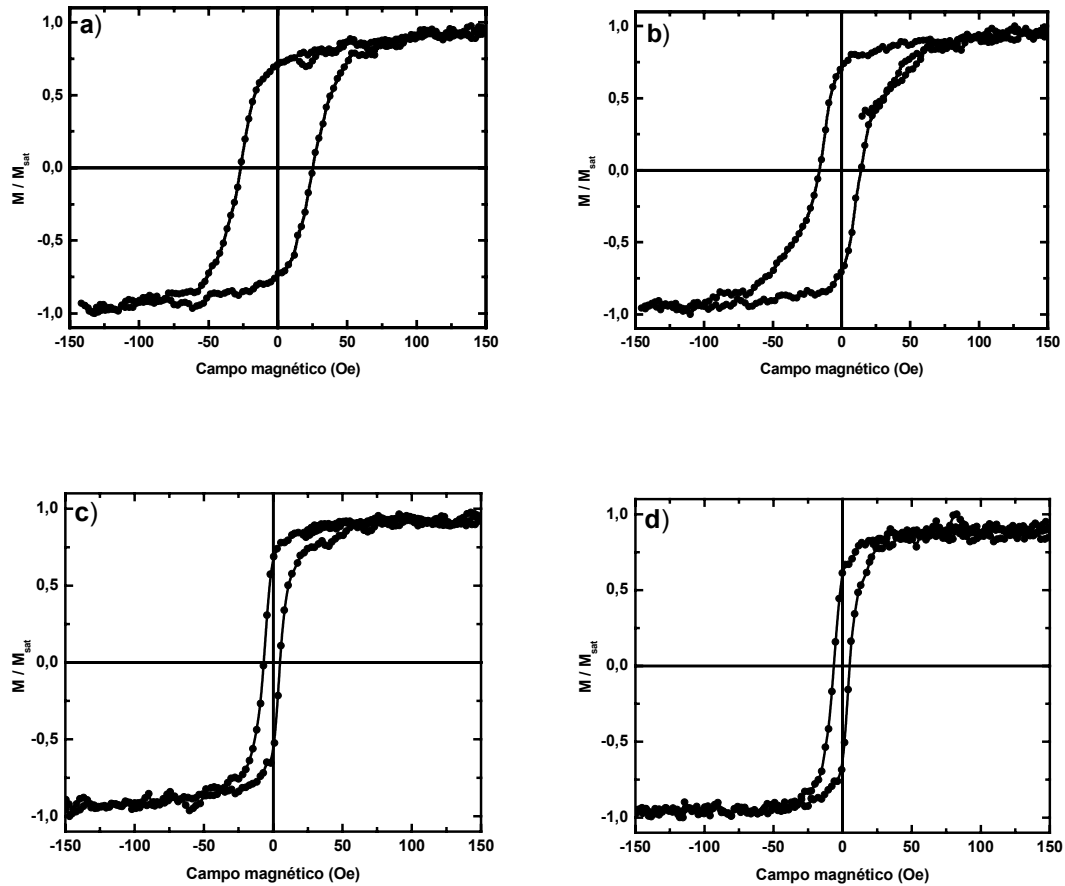


Figura (3.5.7): Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostras de CoP/Au com diferentes espessuras sendo: a) 200 nm, b) 900 nm, c) 3000 nm e d) 4000 nm.

As mesmas medidas magnéticas foram realizadas nos filmes de CoP/Cu/Au. Estas medidas revelaram que estes filmes apresentam valores maiores para o campo coercivo nas amostras com pequena espessura. Algumas dessas medidas estão na figura (3.5.8).

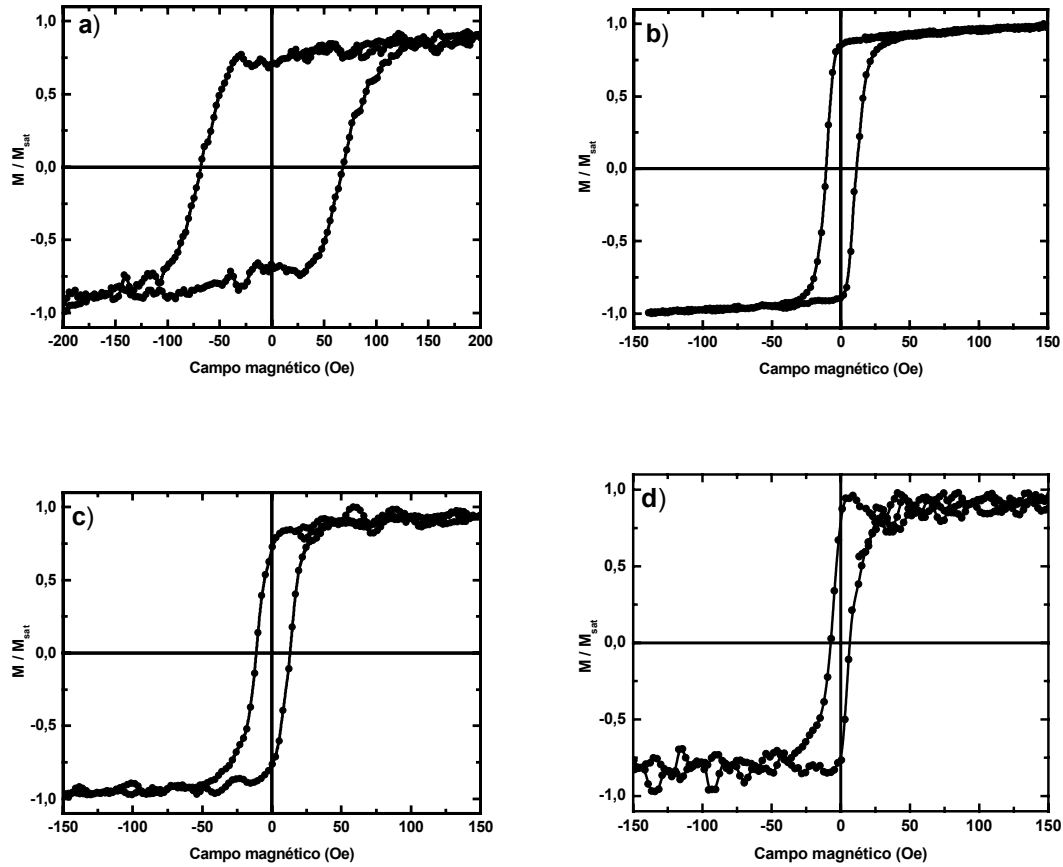


Figura (3.5.8): Curvas de magnetização em função ao campo magnético aplicado para amostras de CoP/Cu/Au com diferentes espessuras sendo: a) 400 nm, b) 600 nm, c) 1200 nm e d) 2500 nm.

O resultado da análise magnética nestes filmes esta mostrado na figura (3.5.9), onde estão os gráficos do campo coercivo em função da espessura dos depósitos em ambos os substratos.

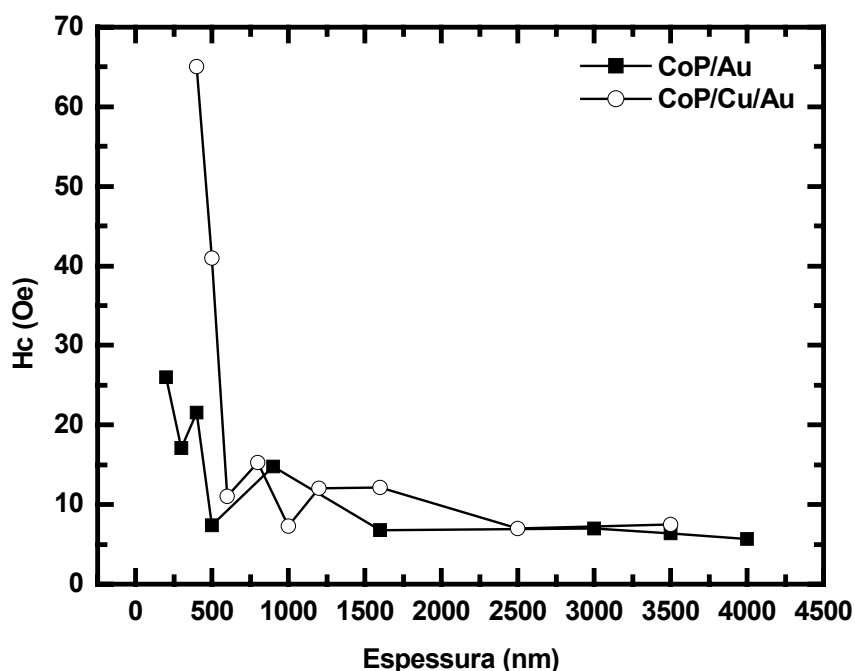


Figura (3.5.9): Campo coercivo em função da espessura nos filmes de CoP/Au/Cr e CoP/Cu/Au/Cr.

Nestas figuras é fácil verificar um decréscimo no valor do campo coercivo em função da espessura nos filmes com espessura de até 800 nm. Nos filmes depositados sobre Au/Cr o valor máximo do H_c é de 26 Oe medido em um filme com 200 nm de espessura, enquanto que nos filmes de CoP depositados sobre Cu/Au/Cr o maior valor de H_c é de 65 Oe obtido do filme com 400 nm de espessura. Nos filmes mais espessos que 800 nm o valor de H_c permanece constante com um valor em torno de 7 Oe independentemente do substrato utilizado.

Este resultado pode estar relacionado com os resultados obtidos para a rugosidade superficial dos filmes, pois o campo coercivo está relacionado com a geração do chamado campo desmagnetizante, devido a pólos magnéticos opostos à magnetização da amostra, formados entre os picos e vales dos aglomerados de grãos. Sendo assim filmes mais

rugosos tem valor maior de H_c , devido a um maior campo desmagnetizante [98,99]. No caso dos filmes de CoP existe uma diferença grande entre a rugosidade superficial dos filmes depositados sobre Au/Cr e sobre Cu/Au/Cr, interferindo no valor de H_c nos filmes de até 800 nm de espessura; nos filmes mais espessos a contribuição superficial em relação a contribuição do volume do filme é muito pequena, fazendo com que o valor do H_c seja independente do substrato utilizado.

Medidas de magnetização realizadas com o campo aplicado na direção paralela ao plano da amostra e em diferentes ângulos mostraram que os filmes são isotrópicos em relação à magnetização paralela ao plano da amostra, pois não ocorreram diferenças nem no valor do campo coercivo nem na magnetização remanente.

3.6 – Discussão Sobre as Propriedades Magnéticas das Ligas de CoP Eletrodepositadas

A caracterização magnética realizada por técnicas de magnetometria mostrou que como o esperado, as ligas amorfas de CoP apresentam características de materiais ferromagnéticos duros, ou seja, alta permeabilidade magnética e baixa coercividade.

Os resultados obtidos por magnetometria de efeito Kerr e de gradiente de força mostraram um decréscimo no valor da razão M_r/M_s em relação a espessura dos depósitos, caracterizando uma variação na direção do eixo de fácil magnetização.

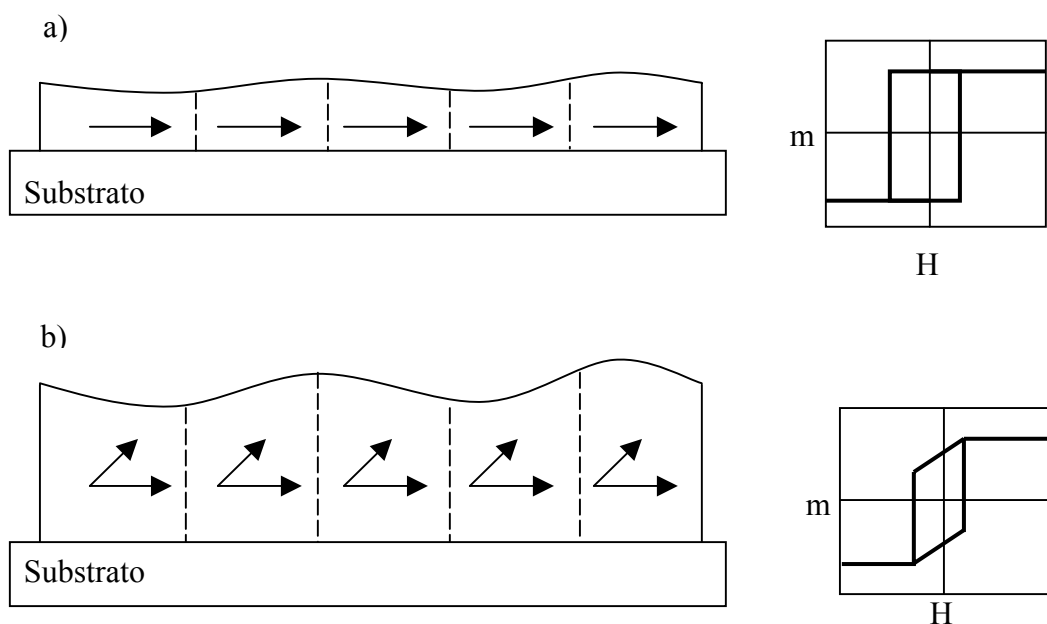


Figura (3.6.1): Esquema representativo da anisotropia magnética e da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, em relação à espessura dos depósitos de CoP.

A figura (3.6.1) mostra um esquema representativo da evolução da direção da anisotropia magnética em função do aumento da espessura dos depósitos da liga amorfa de CoP. Mostra também uma representação da curva de magnetização em função do campo magnético quando esse é aplicado em uma direção paralela ao plano da amostra; nas figuras as setas indicam a direção do eixo fácil de magnetização. A figura (3.6.1a)

ilustra um filme com espessura abaixo de 400 nm onde a anisotropia está totalmente paralela ao plano da amostra; neste caso a curva de histerese tem um formato retangular, sendo que a razão entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação (M_r / M_s) é próxima de 1. A figura (3.6.1b) ilustra o caso de um filme com espessura superior a 600 nm, nos filmes com essa espessura a anisotropia apresenta duas componentes, ou seja, uma paralela e outra perpendicular ao plano da amostra; essa configuração faz com que a razão M_r / M_s seja menor que 1 e a inversão da magnetização ocorra em dois estágios distintos, primeiro a magnetização decresce linearmente com o campo e em seguida inverte de maneira abrupta.

Os resultados para as ligas eletrodepositadas de CoP, obtidos por magnetometria de efeito Kerr e de gradiente de força mostraram que nos depósitos com espessura abaixo de 400 nm, a anisotropia magnética está preferencialmente na direção paralela ao plano do filme, sendo que a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado apresenta um formato retangular ($M_r/M_s \approx 1$), e a inversão da magnetização ocorre de maneira abrupta. Já nos filmes mais espessos, acima de 600 nm, as curvas de histerese mostram os dois estágios de inversão da magnetização. Isso indica que nessas espessuras a magnetização apresenta duas componentes, uma paralela ao plano da amostra e outra perpendicular ao plano da mesma. Este comportamento foi observado tanto nos filmes depositados em substratos de Si, com e sem a camada de CuNi, quanto nos filmes depositados sobre Cu.

A origem e o processo de rotação da anisotropia magnética nos filmes de CoP ainda não são bem esclarecidos, podendo ser devida ao suposto crescimento colunar, a uma ordem estrutural de curto alcance, à formação de uma estrutura celular ou porosa ou até mesmo à formação de tensões internas durante o crescimento do filme [23,34-36].

Durante muito tempo a variação na direção da anisotropia em função da espessura nas ligas amorfas de CoP tem sido explicada como sendo devido ao crescimento colunar [23] causado por gradientes de concentração, ou seja, no início da deposição os primeiros núcleos que surgem na superfície do substrato possuem alta densidade de átomos de Co. A difusão desses e de outros núcleos pela superfície do substrato permite que ocorra a formação de regiões na forma de elipsóides, cujo eixo maior está na direção paralela ao

plano do filme, mantendo assim a anisotropia magnética na direção paralela à superfície da amostra.

A deposição de P ocorre preferencialmente na borda dos núcleos ricos em Co, sendo que esses passam a ser interligados por regiões de baixa concentração de Co. Essa configuração favorece o crescimento colunar, pois a densidade de corrente será maior no topo dos núcleos do que nas suas bordas. Desse modo o eixo maior do elipsóide move-se para uma direção perpendicular ao plano do filme, conseqüentemente causando a rotação da anisotropia magnética.

Essa explicação tem sido contestada por alguns autores, que através de espectroscopia de raios X em baixo ângulo e micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão não puderam identificar estruturas columnares.

Em um desses trabalhos [34] os autores identificam a anisotropia magnética nas ligas de CoP, como sendo originada de uma ordem estrutural de curto alcance, sendo que neste mesmo trabalho os autores identificaram flutuações na densidade de massa e na composição da liga.

Em um estudo mais recente a origem da anisotropia magnética foi atribuída não somente ao possível ordenamento em escala atômica, mas também a formação de tensões internas ao material gerado pelo processo de produção dos filmes [36].

A origem da anisotropia magnética também foi identificada como sendo devido a formação de estruturas celulares ou porosas, porém neste trabalho os filmes foram obtidos em diferentes condições de deposição, ou seja, outro tipo de solução, operando em temperatura ambiente e com baixa densidade de corrente [35].

O valor da coercividade variou tanto em relação à espessura quanto ao substrato utilizado, sendo este último responsável pela formação de filmes com diferentes morfologias e propriedades mecânicas, características que podem estar diretamente relacionadas à coercividade do material.

Nos filmes de CoP eletrodepositados diretamente sobre Si, o campo coercivo variou entre 1 e 8 Oe, sendo este resultado obtido por MOKE. Já nos filmes depositados sobre Cu e caracterizados por AGFM, o campo coercivo permaneceu entre 4,5 e 8,3 Oe, sendo que o valor mínimo ocorre para um filme com 250 nm de espessura e o máximo nos filmes com 680 nm de espessura, e nos filmes mais espessos a coercividade diminui e

permanece em torno de 6,5 Oe. Esse mesmo comportamento pode ser observado nos filmes depositados sobre a camada tampão de CuNi; neste sistema, o valor da coercividade variou não somente com a espessura da camada de CoP mas também com a espessura da camada tampão, apresentando um valor máximo medido de 34 Oe para um filme de 50 nm de espessura depositado sobre uma camada de CuNi com 500 nm e um valor mínimo de 5 Oe para um filme com 250 nm de espessura depositado sobre uma camada de CuNi com 50 nm. O valor mínimo da coercividade variou entre 5 e 12 Oe medida em filmes depositados em camadas de CuNi com diferentes espessuras.

O comportamento do campo coercivo em relação à espessura dos filmes de CoP, pode estar relacionado à concentração de P nos depósitos, já que como mostrado no capítulo 3.1, o aumento da espessura dos filmes gera uma diminuição na concentração de P da liga.

No diagrama de fases e equilíbrio da liga amorfa de CoP, figura 3.6.2, um ponto eutético ocorre na concentração de aproximadamente 19,9 at% de P. Resultados obtidos da literatura [97,101] indicam que no ponto eutético os filmes apresentam nove átomos de Co circundando o átomo de P, e também que nesta condição ocorrem poucas flutuações na composição resultando em um valor baixo de H_c . Em concentrações de P superiores a este valor o aumento da ordem estrutural ocorre de maneira acentuada resultando em valores altos de H_c . Em nosso caso o valor mínimo do H_c foi observado nos filmes com espessura em torno de 250 nm que, de acordo com a figura (3.1.9), apresentam concentração de P de aproximadamente 22 at%. Este valor é muito próximo ao ponto eutético sendo possível relacionar este mínimo exatamente a este ponto eutético.

O mesmo comportamento também foi observado nos filmes depositados diretamente sobre Si, porém não foram realizadas medidas em filmes com espessura inferior a 200 nm. Enquanto que nos filmes onde foram utilizadas camadas de Au como substrato este comportamento é menos evidente.

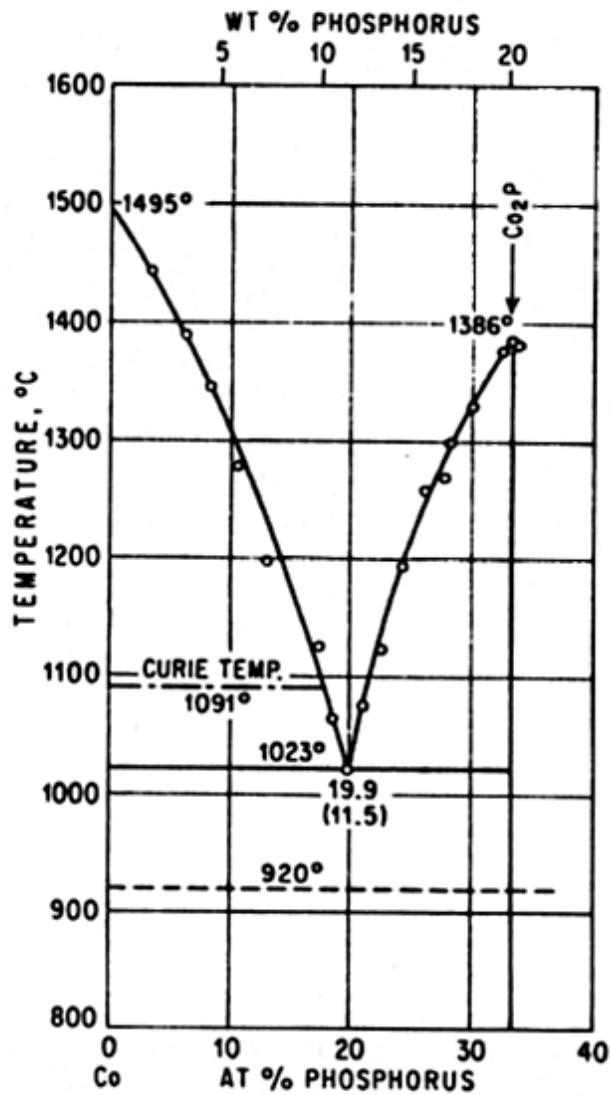


Figura 3.6.2: Diagrama de fases para a liga CoP.

No caso da variação do campo coercivo em relação à espessura da camada tampão, os resultados indicam haver uma relação do campo coercivo com a rugosidade superficial dos depósitos.

Alguns pesquisadores têm se dedicado a estudar como a topografia influencia nas propriedades magnéticas de filmes finos [98, 99, 102]. Estes autores descrevem que a rugosidade superficial dos filmes age nas propriedades magnéticas através do chamado campo desmagnetizante. Em geral o campo desmagnetizante, que é oposto à direção do campo magnético externo aplicado, surge devido a pólos magnéticos gerados nas bordas do material, quando é considerada uma geometria finita. No caso de um filme fino plano (rugosidade muito baixa) e infinito o campo desmagnetizante tende a zero. Porém, se o filme é rugoso, a “rugosidade local” induzirá a formação de pólos magnéticos paralelos ao plano, resultando em um campo desmagnetizante diferente de zero.

No caso das ligas amorfas de CoP eletrodepositadas sobre camadas de CuNi, os resultados mostram que o aumento da espessura da camada de CuNi causa o aumento da coercividade. Estudos recentes mostram que a rugosidade superficial das camadas de CuNi aumenta de maneira linear com o aumento da espessura dos depósitos; conseqüentemente, esse comportamento pode gerar um aumento na rugosidade superficial da camada de CoP e assim causar, através do campo desmagnetizante, o aumento da coercividade dos filmes de CoP depositados sobre as camadas de CuNi com diferentes espessuras.

Alguns modelos indicam que o fator desmagnetizante, que está relacionado ao campo desmagnetizante, é proporcional ao quadrado da rugosidade superficial e inversamente proporcional à espessura do filme e ao comprimento de correlação. Sendo assim o aumento da rugosidade superficial acarretaria no aumento do campo desmagnetizante e da coercividade do material. Porém, os autores também salientam que é preciso levar em conta outros fatores como o expoente de rugosidade.

O estudo mais detalhado a respeito da evolução da rugosidade superficial dos filmes eletrodepositados de CoP é descrito na seção 3.9.

3.7 – Magnetoimpedância Gigante

3.7.1 – Magnetoimpedância em CoP sobre lâminas de Cu

Medidas da variação da impedância em relação ao campo magnético aplicado foram realizadas com filmes de espessura entre 5 e 30 μm , utilizando corrente 5 mA com frequências de 1, 2, 5 e 10 MHz. Com essas medidas foi determinado o efeito de magnetoimpedância gigante (efeito GMI) de acordo com a equação (2.7.4). Para estas medidas foram preparados filmes em formato retangular com 1,5 X 0,5 cm^2 de área.

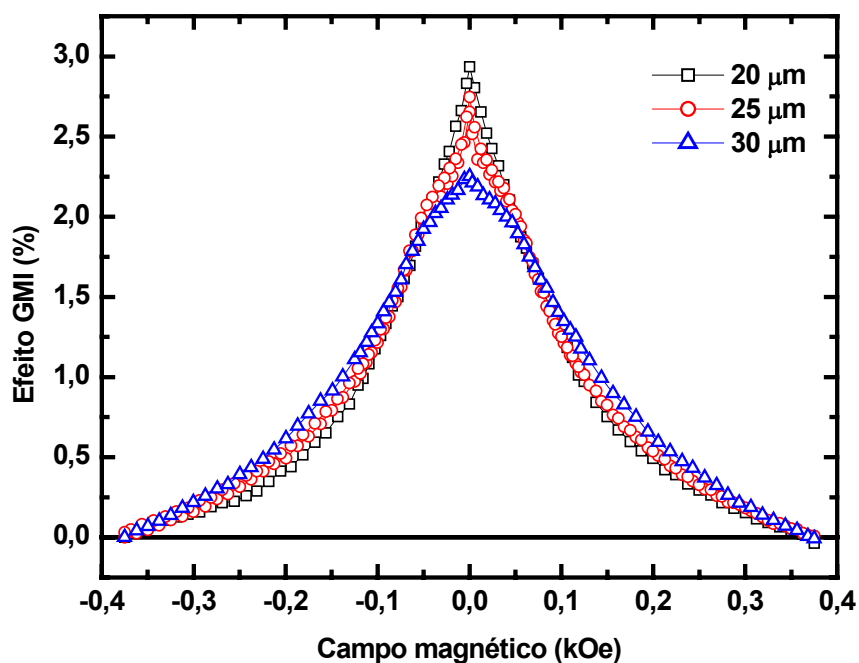


Figura (3.7.1): Curvas do efeito GMI em função do campo magnético aplicado medidas com uma corrente de 5 mA e 2 MHz de frequência, em amostras com diferentes espessuras, sendo: \square) 20 μm , \circ) 25 μm e Δ) 30 μm .

Na figura (3.7.1) são mostradas as curvas do efeito GMI em função do campo magnético aplicado com uma corrente de frequência de 2 MHz, em filmes de 20, 25 e 30 μm . Neste caso o maior efeito GMI alcançado foi de 2,9 %, obtido para amostra de 20 μm de espessura e com a medida sendo realizada em uma frequência de 2 MHz.

Ainda com o intuito de medir a variação da impedância em relação a um campo magnético aplicado, foram produzidas amostras de CoP sobre lâminas de Cu, sendo os depósitos realizados sobre as duas faces da lâmina e interconectados nas bordas. O objetivo principal neste caso é estudar o comportamento do efeito GMI em filmes depositados em um formato intermediário entre o planar e o circular. Esta é a primeira vez que ligas depositadas desta maneira foram analisadas.

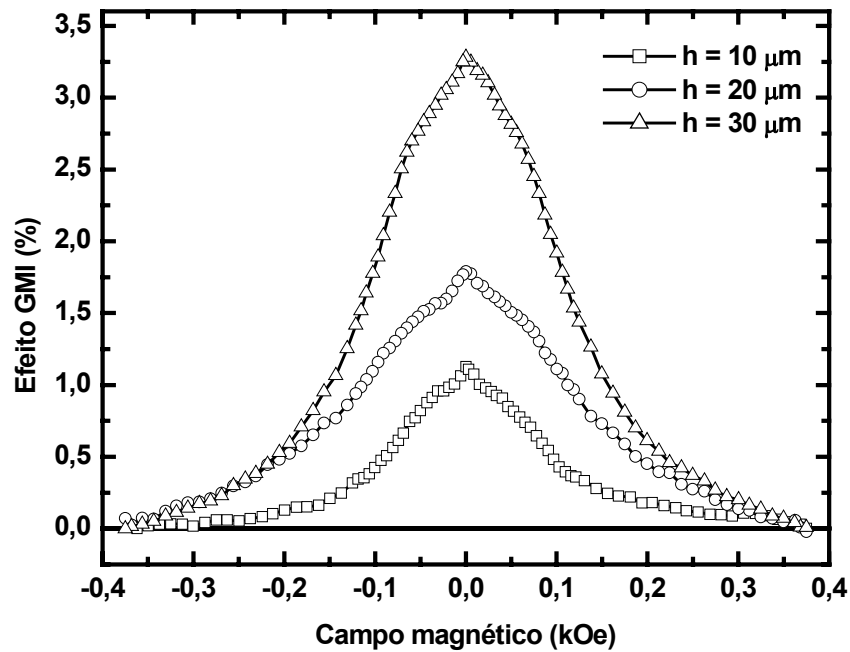


Figura (3.7.2): Curvas do efeito GMI em função do campo magnético aplicado medidas com uma corrente de 5 mA e 1 MHz de frequência, em amostras com diferentes espessuras, sendo: \square) 10 μm , \circ) 20 μm e Δ) 30 μm .

Para a deposição dos filmes, as duas faces dos substratos foram polidas como descrito no capítulo 2.1.1, e para garantir que fossem depositados filmes com a mesma

espessura nas duas faces durante as eletrodeposições foram utilizados dois contra eletrodos.

A figura (3.7.2), mostra as curvas do efeito GMI em função do campo magnético aplicado para amostras de 10, 20 e 30 μm de espessura, medidas com corrente de 5 mA com frequência de 1 MHz. Neste caso a amostra de 30 μm de espessura foi a que resultou no maior efeito de 3,3 %.

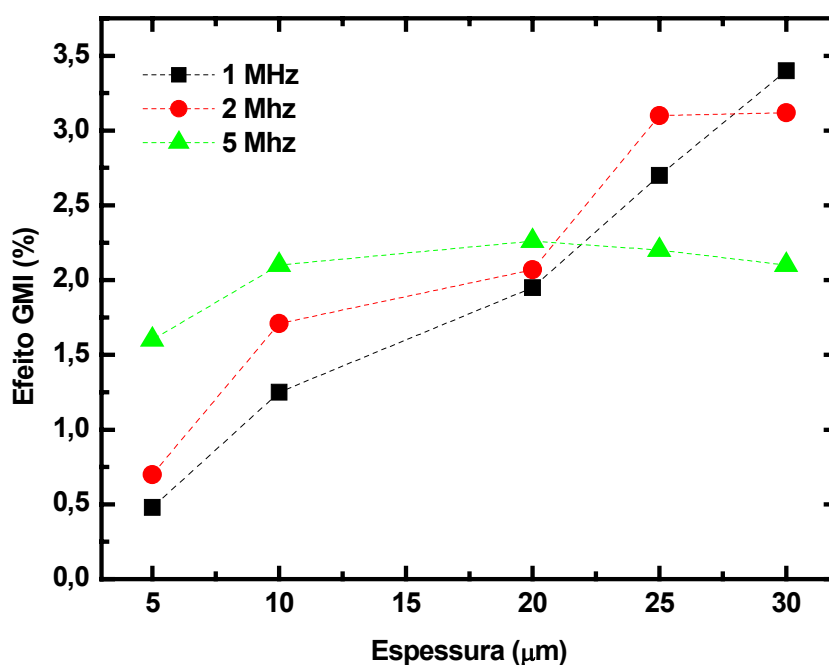


Figura (3.7.3): Efeito GMI em relação à espessura da camada de CoP eletrodepositada sobre as duas faces do substrato de Cu, obtido com corrente em diferentes valores de frequência.

A figura (3.7.3) mostra os resultados obtidos para o efeito GMI em função da espessura dos depósitos, sendo as medidas realizadas em diferentes frequências. Analisando o gráfico é possível verificar que o efeito GMI aumenta com o aumento da espessura, independente da frequência da corrente utilizada na medida.

Por outro lado, se analisarmos o comportamento do Efeito GMI em relação à espessura dos depósitos, figura (3.7.4), verificamos o aumento do efeito com o aumento da frequência nos filmes com 5, 10 e 20 μm de espessura, enquanto que nos filmes mais espessos o efeito tende a diminuir, sendo que o efeito GMI tende a um mesmo valor para as medidas realizadas na frequência de 5 MHz.

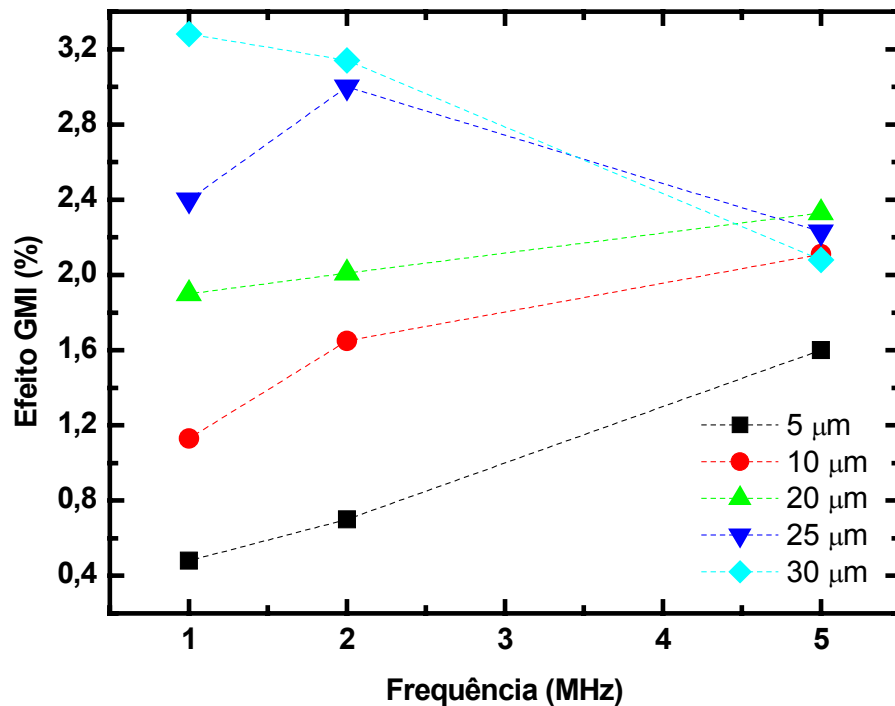


Figura (3.7.4): Efeito GMI em função da frequência da corrente, para filmes de CoP eletrodepositados nas duas faces do substrato de Cu com diferentes espessuras.

Esse resultado indica que em baixa frequência, 1 e 2 MHz e nos depósitos com até 25 μm de espessura, a profundidade de penetração da corrente pode ser da ordem da espessura da camada de CoP, sendo que a aplicação do campo magnético externo não causa mudanças significativas na área da seção reta por onde flui a corrente. Neste caso, o efeito GMI aumenta com o aumento da espessura e da frequência. No caso do depósito

com 30 μm de espessura o efeito GMI diminui quando a frequência aumenta de 1 para 2 MHz, indicando que a profundidade de penetração é menor que a espessura do depósito, e que o campo magnético máximo aplicado não é suficiente para fazer com que a corrente flua por toda a área da seção reta.

Para as medidas realizadas em 5 MHz, a corrente flui por uma região muito próxima à superfície da amostra e o campo magnético máximo aplicado causa apenas uma pequena variação na profundidade de penetração não alterando significativamente a impedância do material.

3.7.2 – Magnetoimpedância em CoP sobre fios de Cu

As ligas amorfas de CoP foram eletrodepositadas sobre fios de Cu, com 0,2 mm de diâmetro e 2 cm de comprimento, utilizando o procedimento descrito no capítulo 2. Assim como no caso da eletrodeposição de CoP nas duas faces da lâmina de Cu, e também com o intuito principal de garantir que a espessura do depósito fosse uniforme em toda a superfície circular do fio, foram utilizados dois contra-eletrodos durante as eletrodeposições.

Novamente as medidas da variação de impedância em função do campo magnético aplicado, foram realizadas com uma corrente alternada de 5 mA, e com a frequência de 1, 2, 5 e 10 MHz.

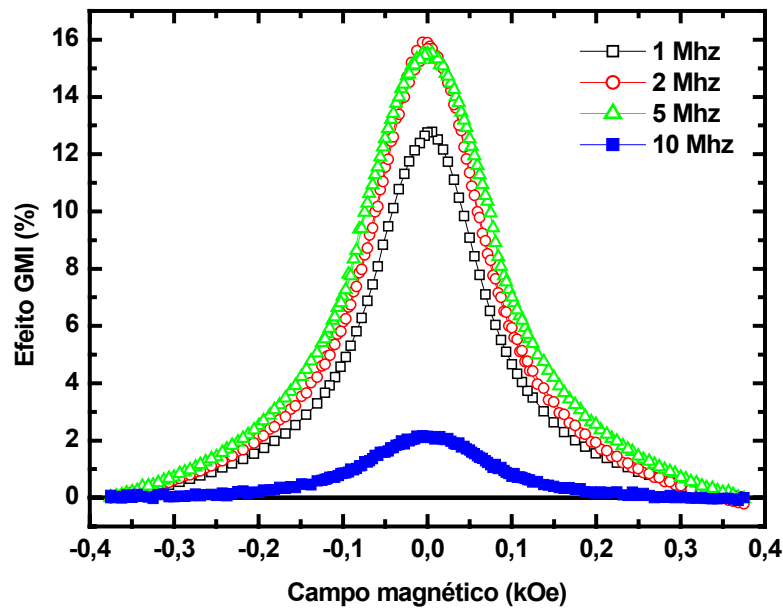


Figura (3.7.5): Efeito GMI em função do campo magnético aplicado em filmes de CoP com 10 μm de espessura eletrodepositados em fios de Cu, medidas em diferentes frequências, sendo essas, \square) 1 MHz, \circ) 2 MHz, Δ) 5MHz e \blacksquare) 10 MHz.

Na figura (3.7.5) estão os gráficos do efeito GMI em função do campo magnético aplicado para os filmes de 10 μm , para medidas realizadas com a corrente em diferentes frequências.

Os resultados revelaram um efeito máximo de 16 %, em um filme com 10 μm de espessura, sendo a medida realizada com uma corrente de frequência de 2 MHz.

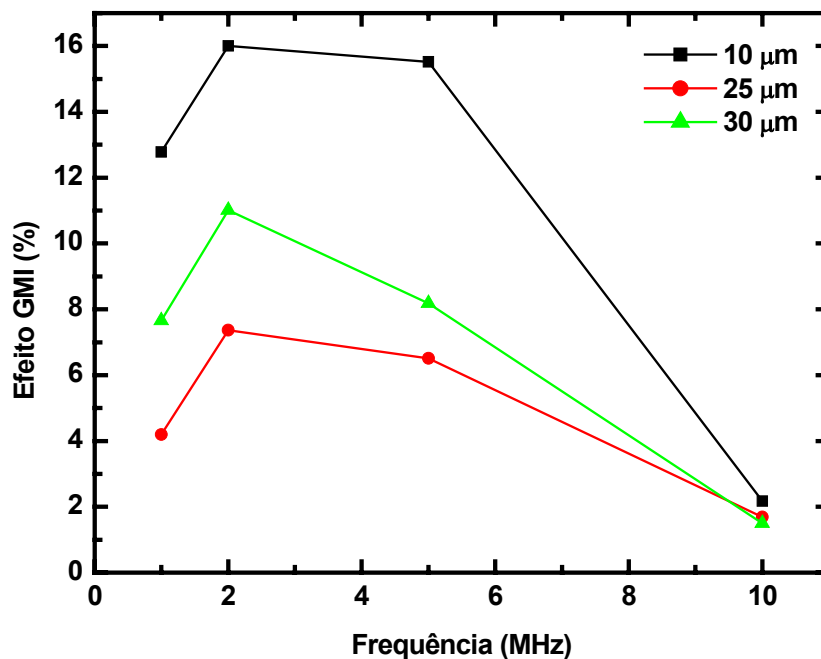


Figura (3.7.6): Efeito GMI em função da frequência da corrente para os filmes de CoP com diferentes espessuras depositados sobre fios de Cu.

Os resultados para o efeito GMI em função da frequência da corrente elétrica, para os depósitos com diferentes espessuras eletrodepositados em fios de Cu são mostrados na figura (3.7.6). Pelo gráfico observa-se o mesmo comportamento do efeito GMI em relação à frequência para as três espessuras analisadas, sendo que os valores máximos são obtidos quando a medida é realizada com a corrente na frequência de 2 MHz e também que, independentemente da espessura, o efeito tende a um valor de aproximadamente 2 % quando a medida é realizada na frequência de 10 MHz. Neste caso, o maior efeito, de 16 %, foi obtido para a amostra de 10 μm .

Assim como nos depósitos realizados sobre as duas camadas da lamina de Cu, ocorre que em baixas frequências 1 e 2MHz a penetração da corrente é da ordem da espessura da camada de CoP, por outro lado nas medidas realizadas na frequência de 10 MHz a corrente flui apenas por uma fina casca externa do fio e o campo magnético

aplicado não altera significativamente a profundidade de penetração e a impedância do material.

3.7.3 – Magnetoimpedância em CoP sobre camadas de CuNi/Si

Alguns filmes de CoP eletrodepositados sobre camadas de CuNi/Si foram submetidos a medidas da magnetoimpedância gigante.

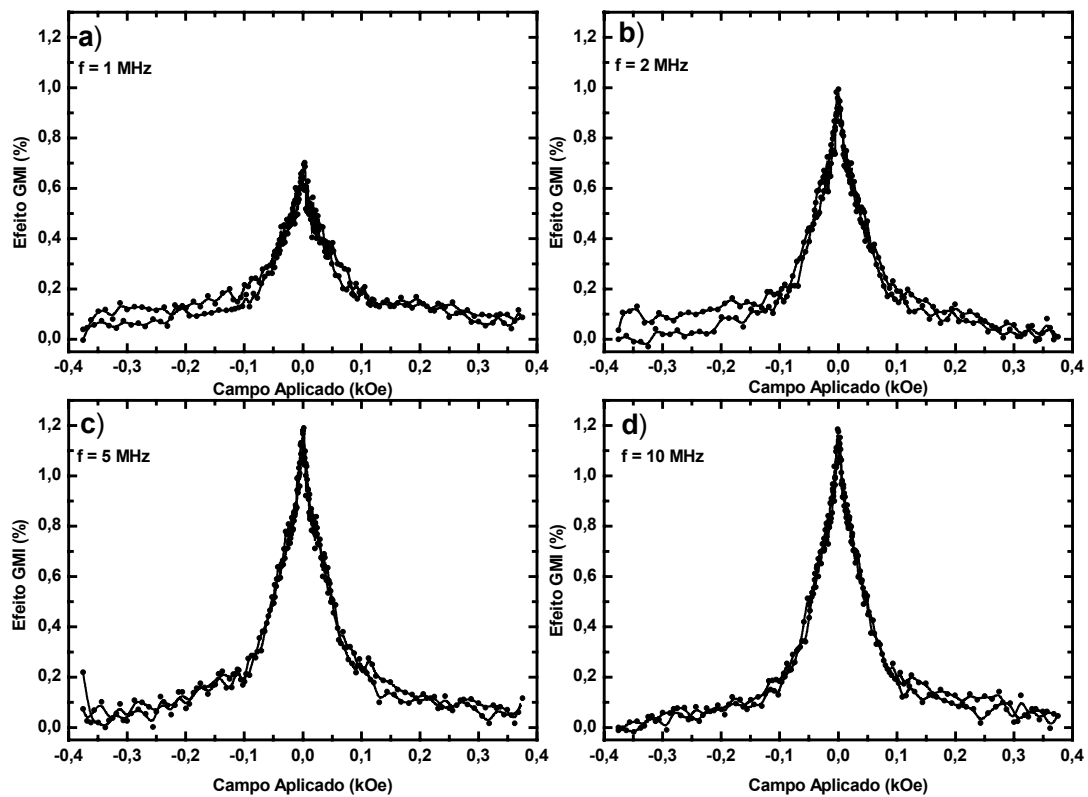


Figura (3.7.7): Gráficos da razão GMI medidos em um filme de CoP com 3000 nm de espessura, diferentes valores de frequências, sendo: a) 1 MHz, b) 2 MHz, c) 5 MHz e d) 10 MHz.

As medidas foram realizadas com correntes de 1, 2, 5 e 10 mA e frequências que variaram entre 1 e 10 MHz. Na figura (3.7.7) são mostrados os gráficos da razão GMI em

relação ao campo magnético aplicado, medidos em um filme de CoP com 3000 nm de espessura depositado sobre uma camada de 500 nm de CuNi.

Um valor máximo de 1,2 % da razão GMI foi alcançado para as medidas realizadas em 5 e 10 Mhz, sendo que para as outras frequências o valor é ainda menor. As medidas realizadas com correntes menores apresentaram resultados semelhantes.

Algumas medidas também foram realizadas com a corrente nas frequências de 1,1 e 1,8 GHz.

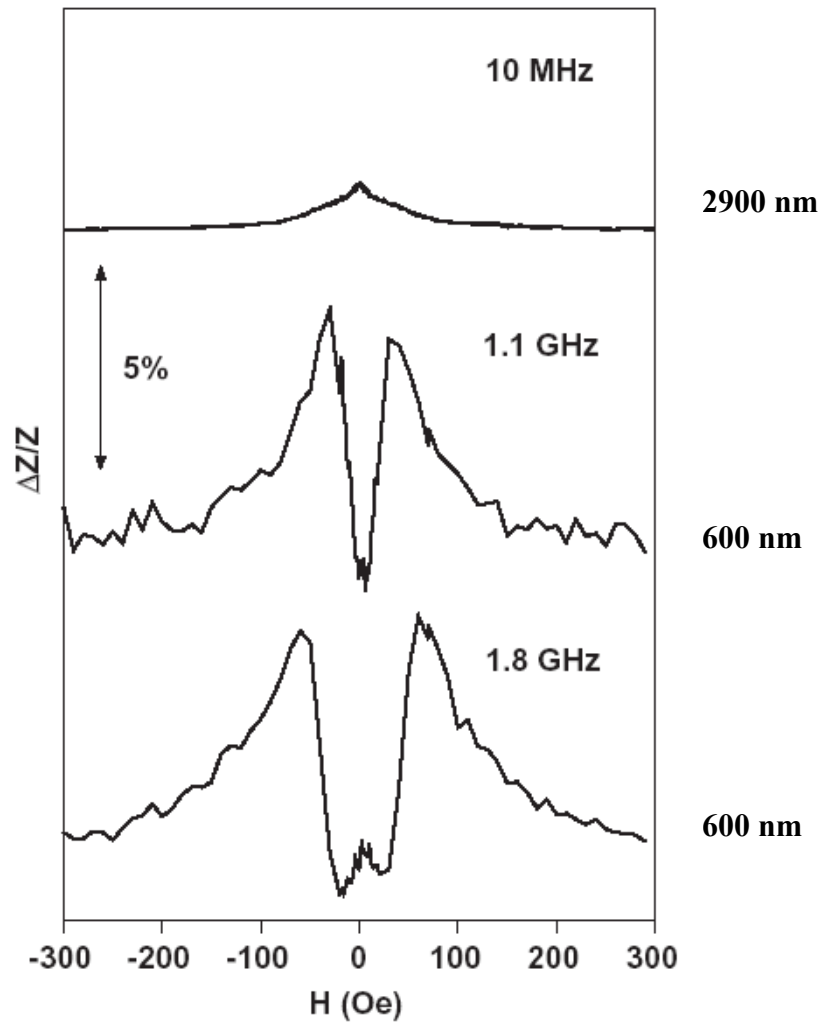


Figura (3.7.8): Efeito GMI em função do campo magnético, obtidas com diferentes frequências, aplicado para amostras de CoP com 2900 e 600 nm de espessura eletrodepositadas sobre camadas de CuNi com 200 nm de espessura.

Na figura (3.7.8) estão os gráficos do efeito GMI em função do campo magnético aplicado para os filmes de CoP com 600 e 2900 nm de espessura depositados sobre camadas de CuNi com 200 nm de espessura. A amostra de 2900 nm foi medida com a frequência de 10 MHz enquanto que para a amostra com 600 nm as frequências foram de 1,1 e 1,8 GHz.

Neste caso o valor máximo obtido para o efeito GMI foi de aproximadamente 5 % no filme com 600 nm de espessura e o gráfico do efeito GMI em função do campo magnético aplicado apresentou dois picos em -50 e $+50$ Oe [100].

3.8 – Discussão Sobre os Resultados de Magnetoimpedância

A princípio as medidas da variação da impedância em relação ao campo magnético aplicado, realizadas nos filmes amorfos de CoP indicaram valores baixos para a razão GMI. Os maiores efeitos foram obtidos para as amostras depositadas em fios de Cu. Resultados da literatura indicam que o formato cilíndrico minimiza a formação de pólos magnéticos e domínios de fechamento na superfície, favorecendo naturalmente o processo de magnetização circular [87,103].

Nos depósitos realizados em substratos planos verifica-se um decréscimo do efeito em relação ao aumento da espessura.

No caso dos depósitos realizados nas duas faces do Cu, ocorre justamente o contrário, ou seja, o efeito tende a aumentar com o aumento da espessura, nas medidas realizadas nas frequências de 1 e 2 MHz, enquanto que na frequência de 5 MHz o efeito tende a um valor constante de aproximadamente 2 %. Esse comportamento indica que em baixa frequência a profundidade de penetração é da ordem de grandeza da espessura do depósito, sendo que o efeito é limitado por essa espessura. No caso das medidas realizadas em frequência de 10 MHz o campo magnético aplicado não é suficiente para diminuir significativamente o valor da permeabilidade circular criada pela corrente alternada e conseqüentemente alterar o valor da impedância, sendo a frequência o fator que limita o efeito GMI.

As medidas realizadas nos depósitos sobre fios de Cu apresentaram os maiores efeitos, que variaram entre 2 e 16 % no intervalo de espessura e frequência utilizado nas medidas. Porém, os resultados não mostraram um comportamento definido em relação à espessura dos depósitos, mas somente em relação a frequência da corrente alternada, onde os resultados mostram que o efeito GMI tende a um mesmo valor de aproximadamente 1,6 % nas medidas realizadas com frequência de 10 MHz. É interessante verificar que esse valor é semelhante ao observado para os depósitos realizados nas duas faces do substrato plano de Cu, e medidas em 5 MHz.

Analisando o efeito GMI em função da frequência da corrente, podemos considerar que o comportamento é semelhante ao observado nos depósitos realizados nas duas faces das laminas de Cu, ou seja, em valores baixos de frequência a profundidade de

penetração é da ordem de grandeza da espessura do fio e em valores altos de frequência a corrente flui apenas por uma fina camada próxima a superfície do fio, em ambos os casos o campo magnético aplicado não é suficiente para alterar significativamente a profundidade de penetração das ondas eletromagnéticas.

Os resultados para o efeito GMI obtidos para os depósitos em fios de Cu são semelhantes aos resultados publicados na literatura [104], onde amostras de CoP eletrodepositadas sobre fios de Cu com 19 μm apresentam um efeito GMI máximo de 15 %, sendo a medida realizada com uma corrente alternada de 1 mA com frequência de 1 MHz. Neste caso os autores indicam que com o aumento da espessura ocorre o aumento do efeito GMI e também que através de tratamento térmico é possível alterar as anisotropias do material e assim alterar a magnetoimpedância, ou seja, após o tratamento térmico há um aumento considerável da permeabilidade magnética. Esse efeito é confirmado através de uma amostra de CoP com 7 μm de espessura que alcança um efeito superior a 350 % após ser tratada em uma temperatura de 200°C.

Em relação aos resultados obtidos para os filmes depositados sobre o substrato de CuNi/Si, é possível verificar um aumento do efeito com o aumento da frequência da corrente, sendo que para as frequências de 5 e 10 MHz, o valor do efeito GMI é o mesmo. Neste caso o efeito pode estar limitado principalmente pela espessura dos depósitos, que é relativamente menor que nos filmes depositados em substrato de Cu.

Nota-se também uma variação no formato das curvas do efeito GMI em relação ao campo magnético aplicado, quando estas são comparadas para os diferentes formatos de depósitos. Ou seja, nos depósitos realizados em substratos planos, sejam esses de Cu ou de Si, apresentam um pico estreito localizado no campo magnético igual a zero. Já nos filmes depositados sobre os fios circulares de Cu, o pico é mais arredondado, enquanto que as curvas obtidas para os depósitos realizados nas duas faces da lâmina de Cu apresentam uma forma intermediária entre os filmes planos e os fios, indicando que esses depósitos podem apresentar um comportamento intermediário entre um filme e um fio, em relação a suas características magnéticas. Ou seja, os domínios magnéticos presentes nas bordas dos depósitos realizados nas duas faces da lâmina de Cu, podem apresentar uma configuração semelhante aos fios, enquanto que no centro ocorre uma configuração característica de domínios magnéticos de filmes finos.

A forma da curva do efeito GMI em função do campo magnético aplicado também está relacionada à direção de anisotropia, sendo que quanto melhor definida for a direção da anisotropia mais estreito será o pico da curva, que pode ocorrer em campo nulo ou em dois picos em campos diferentes de zero, como ocorreu nas medidas realizadas com frequências de 1,1 e 1,8 GHz, e mostradas na figura (3.7.8).

3.9 – Estudo da evolução da rugosidade superficial

Os resultados obtidos para os filmes de CoP eletrodepositados sobre camadas de CuNi, mostraram que os depósitos de CoP podem apresentar valores baixos de rugosidade superficial, sendo esses valores menores que o observado para a camada de CuNi. Esse comportamento nos motivou a realizar um estudo mais detalhado a respeito da evolução da rugosidade superficial em função da espessura dos filmes eletrodepositados de CoP. Nesse estudo foram utilizados substratos de Au/Cr/vidro e Cu/Au/Cr/vidro, preparados como descrito no capítulo 2.1.

3.9.1 – Determinação da rugosidade dos substratos

A figura (3.9.1) mostra as micrografias obtidas por microscopia de força atômica para o substrato de Au/Cr/vidro e Cu/Au/Cr/vidro. A micrografia do Au mostra um filme de baixa rugosidade com grãos regulares e compactos, enquanto que o filme de Cu apresenta grãos irregulares tanto na forma quanto no tamanho.

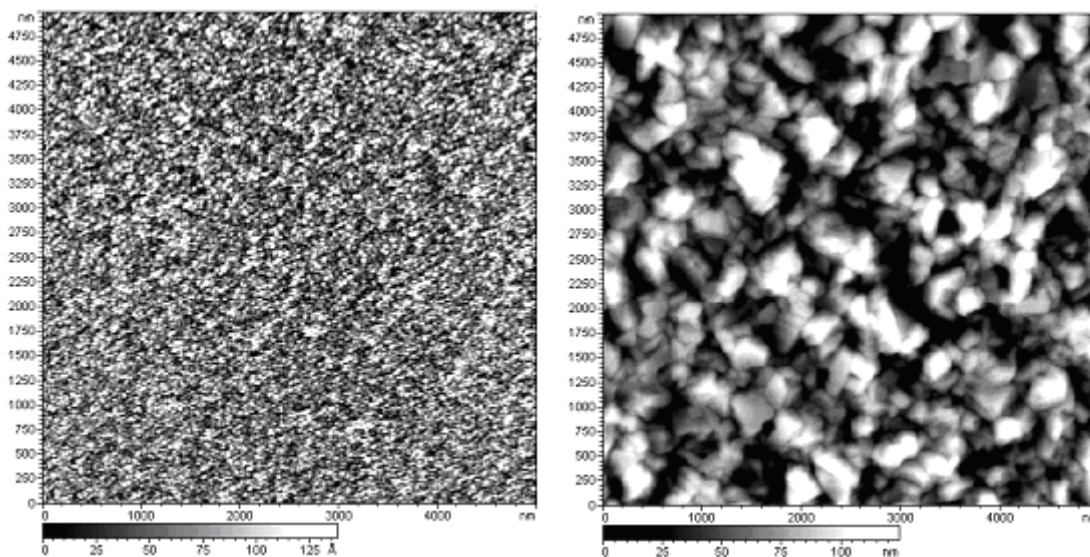


Figura (3.9.1): Micrografias obtidas por AFM dos filmes de: a) Au/Cr/vidro e b) Cu/Au/Cr/vidro.

A figura (3.9.2) mostra os resultados dos cálculos de rugosidade superficial para os substratos.

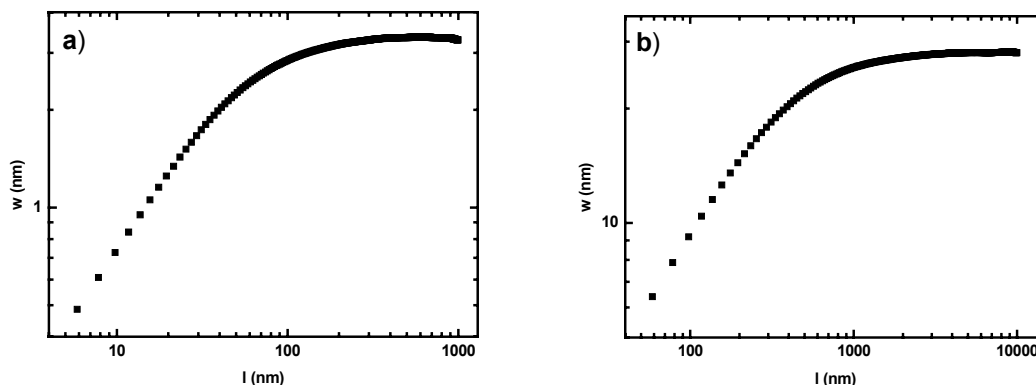


Figura (3.9.2): Rugosidade em função do comprimento para os dois tipos de substratos: a) Au/Cr/vidro e b) Cu/Au/Cr/vidro.

Esses resultados revelaram que a camada de Au possui uma rugosidade de saturação de 3,1 nm e o comprimento de correlação igual a 69 nm. Já para o Cu o valor da rugosidade de saturação é 26,9 nm e o comprimento de correlação é 457nm.

3.9.2 – Determinação da rugosidade dos filmes de CoP

As deposições de CoP ocorreram da maneira já descrita na seção 2.1, e as imagens foram obtidas com o microscópio de força atômica operando no modo contato. Na figura (3.9.3) são mostradas algumas imagens com área de 5 μm X 5 μm e seus respectivos perfis de rugosidade, obtidas da superfície de filmes de CoP/Au/Cr/vidro com diferentes espessuras.

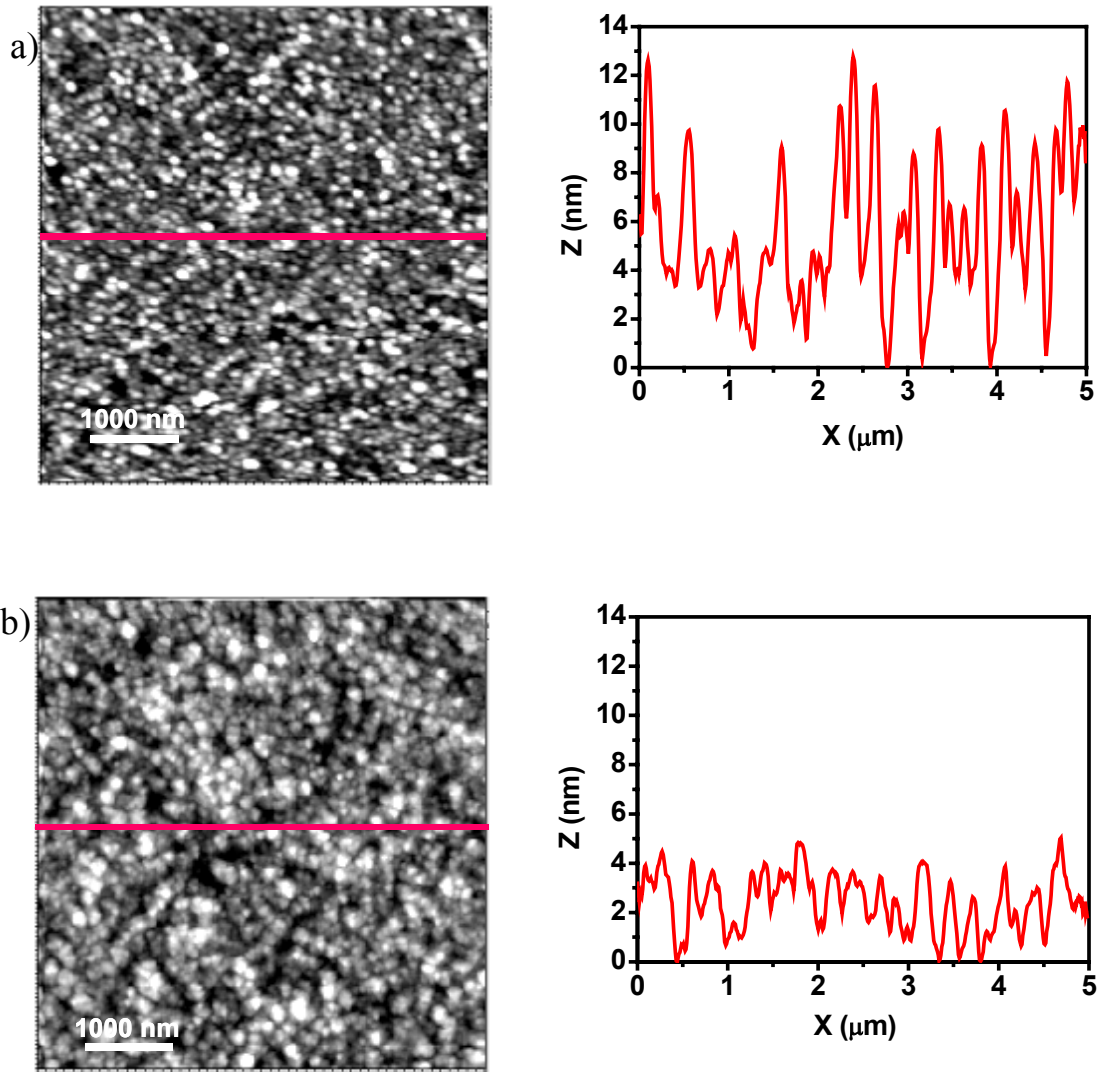


Figura (3.9.3): Imagens de AFM da superfície e os respectivos perfis de rugosidade dos filmes de CoP/Au com espessuras de a) 200 nm e b) 2000 nm.

Na figura (3.9.4) são mostrados os gráficos em escala log-log, da rugosidade em função do comprimento analisado obtidos a partir das imagens da superfície de filmes com diferentes espessuras. A figura mostra que para todas as espessuras, a rugosidade w apresenta o mesmo comportamento em relação ao comprimento l , ou seja, a rugosidade aumenta linearmente com l para pequenos valores de l e permanece constante para valores grandes de l . Podemos também observar que o valor da rugosidade tanto para

valores pequenos de l , quanto para seu valor de saturação, diminui com o aumento da espessura dos depósitos.

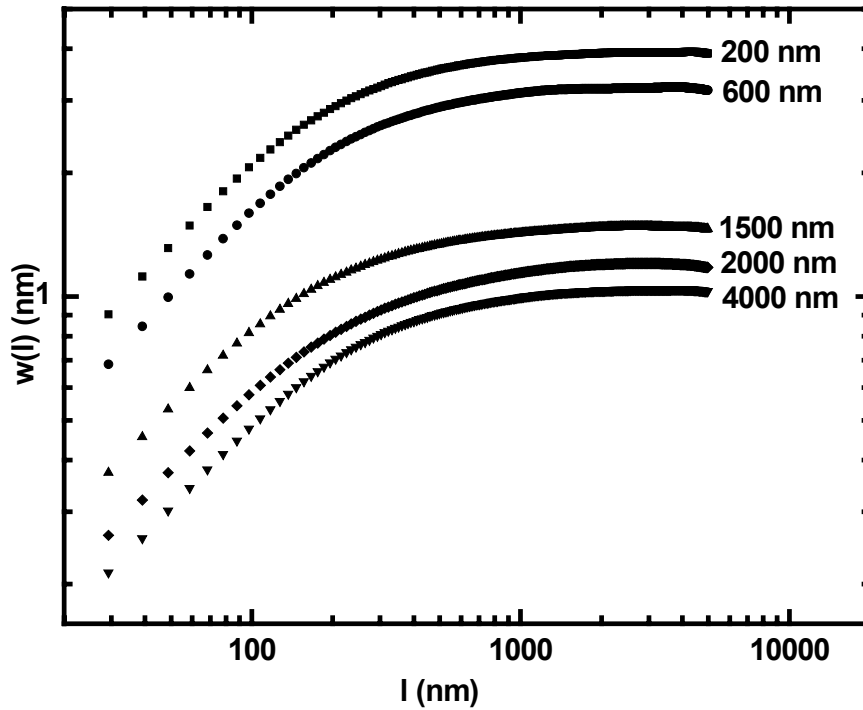


Figura (3.9.4): Gráfico em escala log-log da rugosidade em função do comprimento analisado para amostras de CoP/Au/Cr/vidro com diferentes espessuras.

A mesma análise foi realizada para as amostras de CoP/Cu/Au/Cr/vidro; alguns resultados obtidos para estes filmes são mostrados na figura (3.9.5). Neste caso foi possível verificar uma influência do substrato de Cu na morfologia dos depósitos com espessura menor que 400 nm, ou seja, formação de grãos irregulares; a partir desta espessura, o tamanho e o formato dos grãos são mais regulares.

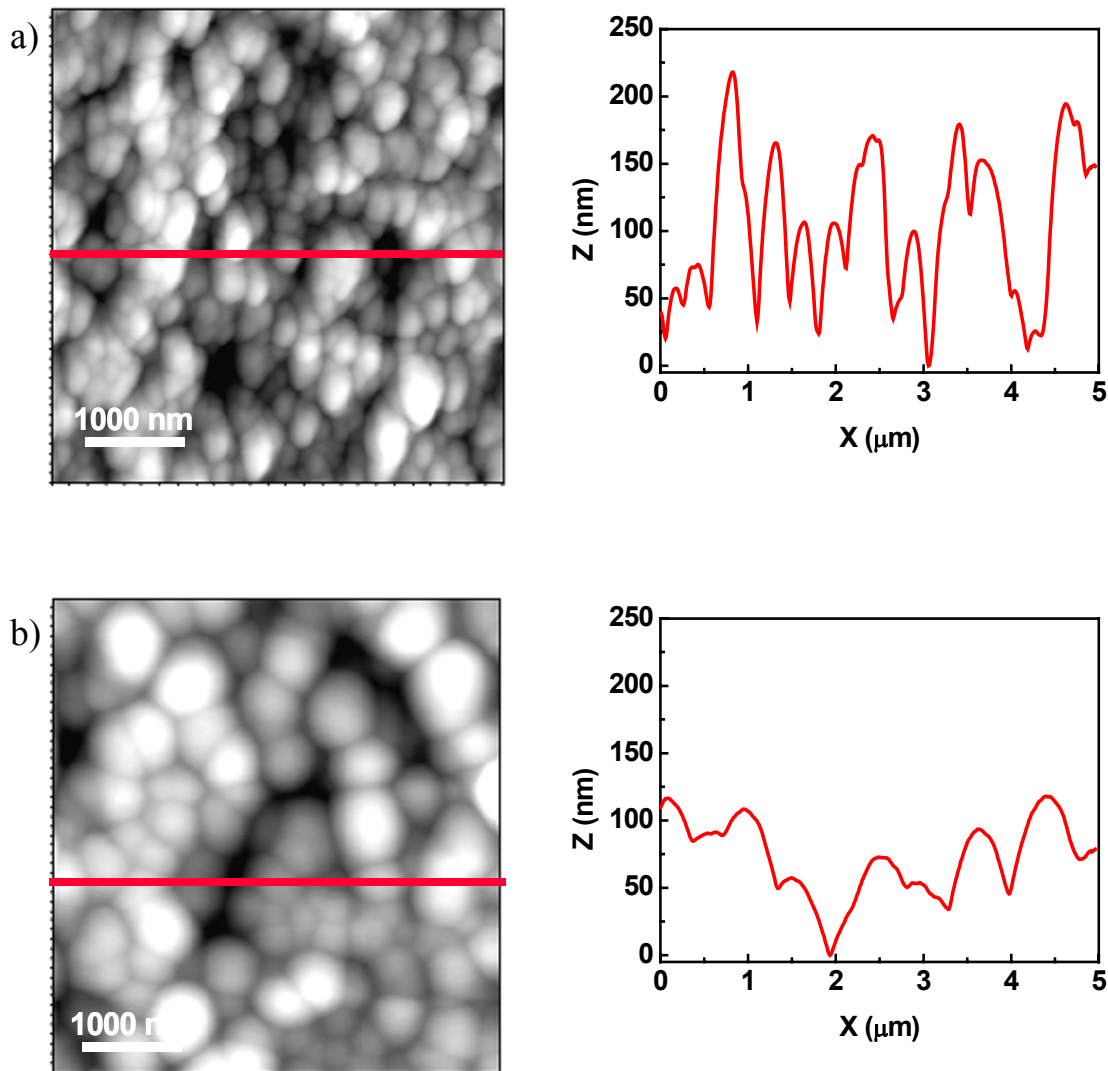


Figura (3.9.5): Imagens de AFM da superfície e os respectivos perfis de rugosidade, dos filmes de CoP/Cu/Au/Cr/vidro com espessuras de: a) 600 nm, b) 4000 nm.

A análise dos perfis de rugosidade mostrou que a altura média dos grãos diminui com o aumento da espessura dos depósitos, sendo esse efeito observado nos dois tipos de substrato.

Os gráficos em escala log-log da rugosidade superficial em função do comprimento l para filmes com espessuras entre 100 e 4000 nm, são mostrados na figura (3.9.6).

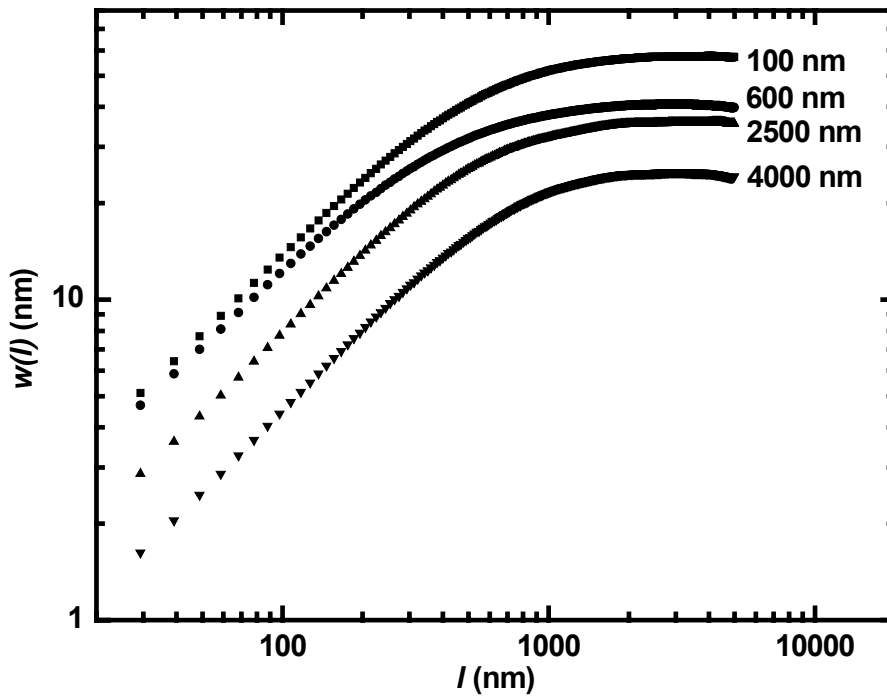


Figura (3.9.6): Gráfico em escala log-log da rugosidade em função do comprimento analisado para amostras de CoP/Cu/Au/Cr/vidro com diferentes espessuras.

A análise realizada nos filmes depositados nos dois tipos de substratos revelou uma dependência tanto do valor da rugosidade de saturação quanto do comprimento de correlação em função da espessura dos depósitos.

A figura (3.9.7) mostra a dependência da rugosidade de saturação em função da espessura dos depósitos. No caso dos depósitos realizados diretamente sobre a camada de Au, figura (3.9.7a) a rugosidade decresce de um valor de 4,5 nm para aproximadamente 1 nm nos filmes mais espessos, sendo este valor constante a partir de 1500 nm. O valor da rugosidade dos filmes mais espessos é mais baixo que o valor da rugosidade do próprio substrato de Au.

Nos filmes depositados sobre a camada de Cu/Au, figura (3.9.7b) os valores para a rugosidade são relativamente maiores, o mesmo decréscimo ocorre, porém de maneira

menos evidente. No filme com 4000 nm de espessura a rugosidade de saturação é de 31 nm, ou seja, apesar do depósito ser bastante espesso sua rugosidade superficial ainda é superior à observada para o substrato de Cu, que tem valor de 26,9 nm.

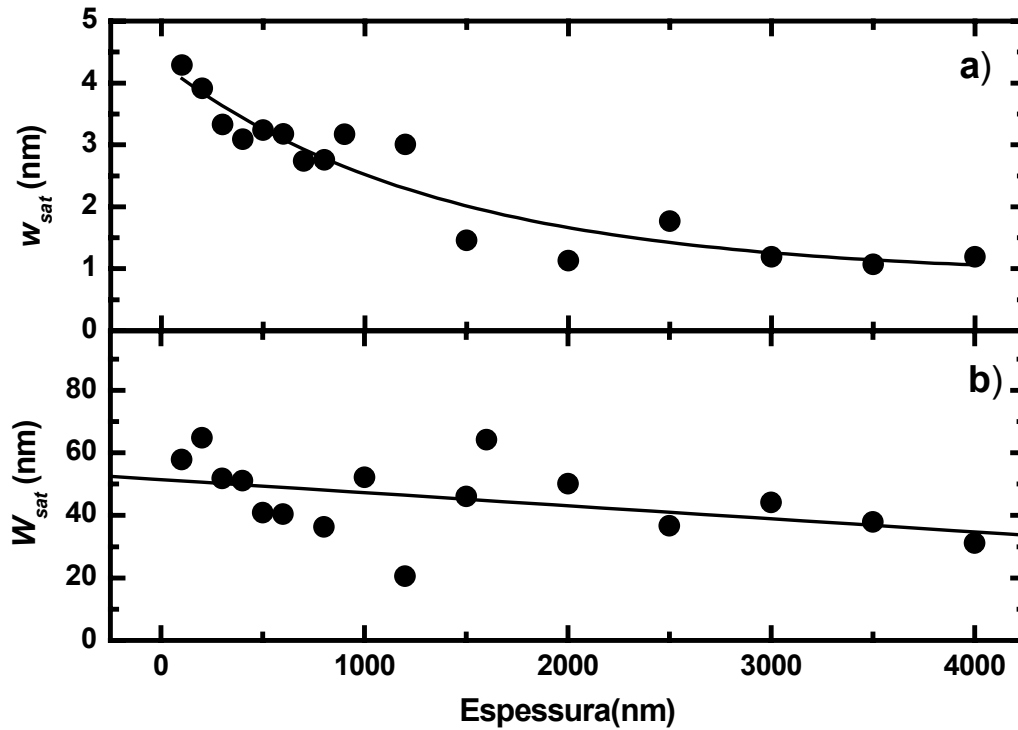


Figura (3.9.7): Rugosidade de saturação em função da espessura dos depósitos de CoP sobre a) Au/Cr/vidro e b) Cu/Au/Cr/vidro.

Na figura (3.9.8) são mostrados os gráficos da dependência do comprimento de correlação com a espessura dos filmes de CoP eletrodepositados sobre Au/Cr/vidro e Cu/Au/Cr/vidro.

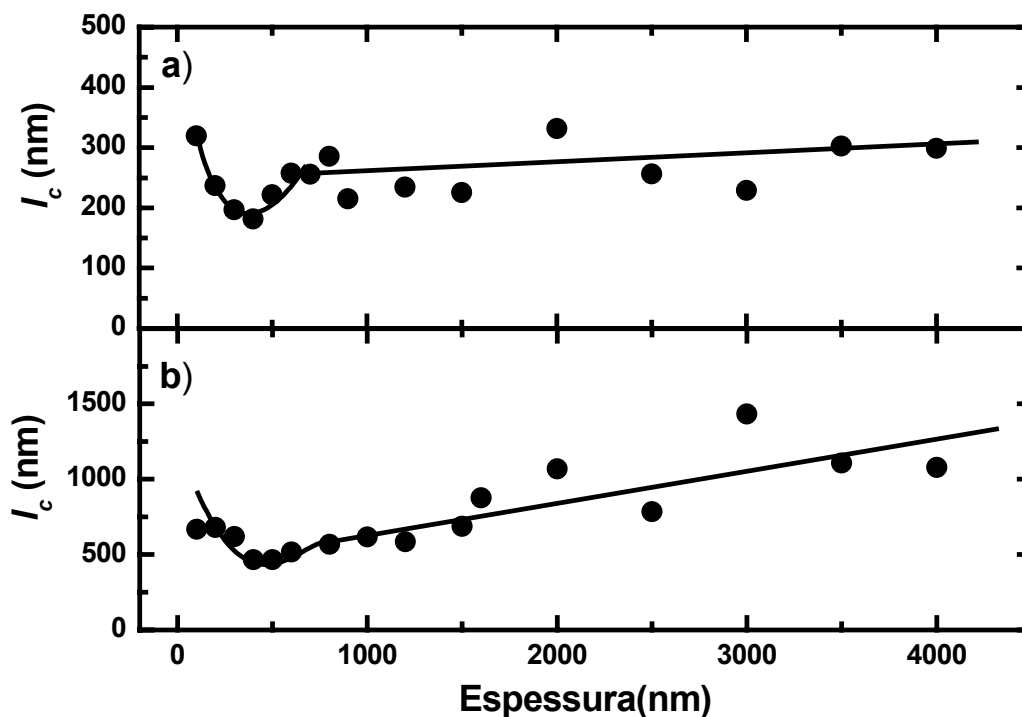


Figura (3.9.8): Comprimento de correlação l_c , em função da espessura dos depósitos de CoP sobre a) Au/Cr/vidro e b) Cu/Au/Cr/vidro.

Nestes gráficos observa-se comportamento semelhante de l_c , nos depósitos com espessura de até 800 nm. Ou seja, verifica-se um valor mínimo de l_c nos filmes com espessura de aproximadamente 400 nm, e após esta espessura o valor de l_c cresce.

Apesar do aparente aumento no valor de l_c , nos filmes com espessura acima de 700 nm, essas variações são pouco representativas, podendo ser consideradas apenas como flutuações causadas pela técnica de medida e sendo possível considerar constante o valor de l_c no intervalo de espessura analisado.

3.10 – Discussão sobre a Análise da Rugosidade Superficial

As análises de rugosidade obtidas de imagens por AFM dos filmes depositados sobre Au/Cr e sobre Cu/Au/Cr mostraram que a rugosidade de saturação decresce com o aumento da espessura dos depósitos, chegando a um valor menor que a do substrato utilizado, nos filmes depositados sobre CuNi; algumas medidas de rugosidade também mostraram que a rugosidade quadrática média é menor que a rugosidade da camada tampão.

O baixo valor de rugosidade é uma característica já observada em outras ligas amorfas também preparadas por outras técnicas experimentais, sendo que a rugosidade medida para a liga CoP pode estar principalmente relacionada à estrutura amorfa do material. Uma possível razão para a baixa rugosidade observada em ligas amorfas é que durante a deposição dos filmes não ocorre a formação de terraços atômicos, ou seja, não há a formação da chamada barreira de Schwoebel que impede a difusão dos átomos e causa a formação de aglomerados que favorecem o crescimento de filmes com alta rugosidade de saturação [105, 106]. Além disso, a temperatura elevada do eletrólito durante as eletrodeposições das ligas contribui para que ocorra uma maior difusão dos átomos adsorvidos na superfície do eletrodo.

Como mostrado no capítulo anterior, o valor da rugosidade de saturação medida nos filmes de CoP com pequena espessura, é maior que a rugosidade do substrato, isso indica que nos momentos iniciais da deposição ocorre a formação de ilhas. Isso também é observado em outras ligas amorfas depositadas por diferentes técnicas, porém a diminuição da rugosidade com o aumento da espessura dos filmes que foi observado na liga de CoP produzida por eletrodeposição não ocorre nos outros materiais.

O valor constante obtido para o comprimento de correlação no intervalo de espessura estudado, é característico de um processo de crescimento em forma colunar. Como já descrito no capítulo 3.6, o crescimento colunar tem sido por muitos anos utilizado para explicar a variação da direção da anisotropia magnética com o aumento da espessura, presente nos filmes de CoP eletrodepositados. Porém, estudos adicionais, como por exemplo através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, seriam

necessários para confirmar ou refutar a ocorrência de crescimento colunar durante a eletrodeposição das ligas amorfas de CoP.

4 - CONCLUSÕES

Com a finalização deste estudo foram constatadas algumas características da eletrodeposição e das propriedades físicas do material em estudo. Tais características e propriedades foram ilustradas e discutidas no corpo da tese em questão e as principais e mais importantes conclusões estão descritas abaixo.

A técnica da eletrodeposição é altamente eficiente para a produção de filmes amorfos de CoP, sendo possível o controle da espessura dos depósitos através do tempo de deposição.

O estudo do processo de eletrodeposição da liga amorfa de CoP mostrou que o processo apresenta baixa eficiência e alta taxa de deposição e a espessura dos depósitos aumenta de maneira linear com o tempo de deposição. Foi observado, também, que através do método potencioestático é possível obter-se filmes com aparência metálica e com baixa densidade de defeitos.

A utilização de uma camada tampão de CuNi aumenta a uniformidade dos depósitos de CoP, bem como a adesão em relação aos depósitos realizados diretamente sobre o substrato de Si. A maior adesão ocorre nos filmes depositados sobre substratos de Cu, onde é possível produzir filmes com espessura de dezenas de microns.

As análises por RBS e EDS revelaram que o aumento da espessura dos filmes faz com que ocorra um decréscimo na concentração de P nos depósitos.

A caracterização magnética realizada por AGFM e MOKE mostrou que a liga amorfa de CoP apresenta características de um material ferromagnético “doce”, com alta permeabilidade magnética e baixo valor de campo coercivo. As curvas de magnetização em função do campo magnético obtidas para filmes com diferentes espessuras indicaram a existência de anisotropia magnética, que nos filmes com espessura de até 400 nm está preferencialmente na direção paralela à superfície da amostra e nos filmes mais espessos passa a ter uma componente perpendicular ao plano do filme.

A origem da anisotropia magnética ainda não está bem definida, podendo estar relacionada ao crescimento colunar, flutuações na composição, formação de “*stress*” interno, ou até mesmo, a algum efeito da microestrutura. Porém, a explicação exata ainda permanece como uma questão em aberto.

O valor mínimo da coercividade foi obtido nos filmes com espessura de aproximadamente 300 nm. Os filmes com essa espessura possuem uma concentração de P em torno de 22 at%, e de acordo com o diagrama de fases para a liga CoP, a concentração de 19,9 at% de P indica um chamado ponto eutético, ou seja, nessa concentração as flutuações na concentração são reduzidas causando assim um valor baixo de coercividade.

A liga de CoP eletrodepositada pode ser considerada como um material alternativo à liga NiFe, pois tem propriedades magnéticas semelhantes e apresenta ainda maior valor de resistividade elétrica. Durante muitos anos o principal material magnético utilizado em dispositivos produzidos por eletrodeposição tem sido a liga NiFe, que com a composição de 80 % de Ni é chamado de permalloy. Porém, tais ligas apresentam baixa magnetização de saturação, baixa permeabilidade e baixa resistividade elétrica. Outra vantagem do CoP está relacionado à sua característica amorfa, que permite a produção de ligas com diferentes composições sem que ocorram mudanças de fase devido a variações da estrutura cristalina do material.

Devido às suas propriedades magnéticas doces, a liga CoP pode ser também utilizada como guia de fluxo magnético de sensores de campo. A baixa coercividade e a alta resistividade são importantes vantagens em dispositivos que funcionam com correntes de alta frequência. Existe também a possibilidade da utilização da liga de CoP eletrodepositada como uma camada de isolamento magnético em circuitos integrados.

É possível obter-se filmes amorfos de CoP eletrodepositados com baixo valor de rugosidade superficial, sem a necessidade de utilização de aditivos na solução. Os resultados obtidos a respeito da evolução da rugosidade superficial para os filmes depositados em substratos de Au/Cr/vidro e Cu/Au/Cr/vidro mostram que a rugosidade diminui com o aumento da espessura sendo que, para filmes espessos a rugosidade superficial tem um valor menor que a do próprio substrato.

O comprimento de correlação pode ser considerado constante no intervalo de espessura estudado, apesar de ter sido observado um pequeno aumento do comprimento de correlação nos depósitos sobre Cu/Au/Cr/vidro. Este comportamento é característico de filmes que apresentam crescimento colunar.

Os filmes de CoP apresentaram um valor baixo para o efeito da magneto-impedância gigante, sendo que os maiores efeitos foram alcançados com os depósitos realizados sobre Cu, principalmente sobre fios de Cu. Nos filmes depositados sobre camadas de CuNi/Si, o efeito é limitado principalmente pela espessura, e que utilizando este substrato não é superior a 3000 nm. O valor máximo de 5 % para o efeito GMI foi obtido utilizando uma corrente com frequências de 1,1 e 1,8 GHz.

O Magnetômetro de Força Gradiente Alternado mostrou-se eficiente na caracterização magnética, apresentando alta sensibilidade e mostrando resultados satisfatórios nas medidas com ligas amorfas de CoP e outros filmes finos.

5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Apesar das ligas amorfas de CoP estarem em estudo por mais de cinquenta anos, ainda é necessário um estudo eletroquímico detalhado, para definir de maneira exata as reações de oxi-redução que ocorrem durante as eletrodeposições. Através disso, identificar qual é a causa da diminuição da concentração de P com o aumento da espessura dos filmes.

- Entre as questões relacionadas às propriedades da liga amorfa de CoP e que ainda permanecem em aberto, está a identificação da origem da anisotropia magnética, e também qual é o processo físico que governa a variação da direção da anisotropia magnética com o aumento da espessura dos depósitos.

- Como as ligas não apresentaram efeito GMI significativos, é necessário submeter os filmes a tratamento térmico, para uniformizar a configuração de domínios magnéticos e assim aumentar o efeito GMI, possibilitando assim a utilização deste material em dispositivos, como sensores de campo magnético.

- Como complemento aos estudos sobre as propriedades magnéticas da liga, seria interessante verificar como é o comportamento do campo coercivo, da razão M_r/M_s após o tratamento térmico, em temperatura abaixo da temperatura de cristalização.

- Partindo dos resultados que mostraram os baixos valores da rugosidade superficial dos filmes, realizar um estudo mais detalhado sobre os mecanismos que causam o decréscimo da rugosidade com o aumento da espessura dos filmes, e também como exatamente estes mecanismos estão relacionados com as propriedades magnéticas da liga.

- Como sugestão para melhorar o desempenho do magnetômetro de gradiente de força alternado, seria necessário melhorar a geometria das bobinas de gradiente de campo e do porta amostras, para gerar linhas de campo mais uniformes e assim obter valores calibrados para a magnetização das amostras. Seria interessante também a adaptação do equipamento para realizar medidas em baixa temperatura e medidas “*in-situ*” da magnetização de filmes finos eletrodepositados.

REFERÊNCIAS

- [1]. Wohlfarth, E. P.; *Ferromagnetic Materials*, (North Holland Physics Publishing) 453, (1980).
- [2]. Gubanov, A. I.; *Fiz. Tver. Tel.* **2**, 502 (1960).
- [3]. Duwez, P. e Lin, S. C. H.; *J. Appl. Phys.* **38**, 4096 (1967).
- [4]. Brenner, A. e Riddell, G. E.; *J. Res. Bureau Standards* **37**, 31 (1946).
- [5]. Duwez, P.; Willens, R. H. e Klement, Jr. W.; *J. Appl. Phys.* **31**, 1136 (1960).
- [6]. Pond, Jr. R. e Maddin, R.; *Trans. Met. Soc. AIME* **245**, 2475 (1969).
- [7]. Mader, S. e Nowick, A. S.; *Appl. Phys. Lett.* **7**, 57 (1965).
- [8]. Tsuei, C. C. e Duwez, P.; *J. Appl. Phys.* **37**, 435 (1966).
- [9]. Simpson, A. W. a Brambley, D. R.; *Phys. Stat. Sol.* **43**, 291 (1971).
- [10]. Chi, G. C. e Cargill III, G. S.; *Materials Sci. Eng.* **23**, 155 (1976).
- [11]. Wright, J. G.; *IEEE Trans. Magn.* MAG-12, 95 (1976).
- [12]. Luborsky, F. E.; *Material Sci. Eng.* **28**, 139 (1977).
- [13]. Alben, R.; Budnick, J. I. E Cargill III, G. S. em *Metallic Glasses* (eds. H. S. Leamy and J. J. Gilman) (American Society for Metals, Metals Park, Ohio) cap. 12 (1997).
- [14]. Durand, J. e Yung, M. em *Amorphous Magnetism II* (eds. R. A. Levy e R. Hasegawa) (Plenum Press, New York) p. 305 (1977).
- [15]. Becker, J. J.; Lubrosky ,F. E e Walter, J. L.; *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-13, 988 (1977).
- [16]. Masumoto, T.; Watanabe, K.; Mitera, M. e Ohnuma, S. em *Amorphous Magnetism II* (eds. R. A. Levy e R. Hasegawa) (Plenum Press, New York) p. 369 (1977).
- [17]. O’Handley, R. C.; Hasegawa, R.; Ray, R. e Chuo, C. -P.; *Appl. Phys. Lett.* **29**, 330 (1976).
- [18]. Reinker, B.; Moske, M. e Samwer, K.; *Phys. Rev. B* **56**, 9887 (1997).
- [19]. Mayr, S. G. ; Moske, M. e Samwer, K.; *Phys. Rev. B* **60**, 16950 (1999).
- [20]. Mayr, S. G. e Samwer, K.; *Phys. Rev. Lett.* **87** (3), 36105-1 (2001).

- [21]. Jurado, R. M.; Gonzalez, J. A. e Riveiro, J. M.; J. Magn. Magn. Mat., **196-197**, 246 (1999).
- [22]. Cargill III, G. S. e Cochrane, R. W.; J. Phys. **35**, C4-269 (1974).
- [23]. Chi, G. C. e Cargill III, G. S.; AIP Conf. Proc., **29**, 147 (1975).
- [24]. Aroca, C.; Riveiro, J. M.; Rivero, G. e Sanchez, M. S.; J. Magn. Magn. Mat., **15-18** (3), 1379 (1980).
- [25]. Riveiro, J.M. e Sánchez-Trujillo, M. C.; IEEE Trans. Magn., MAG-16, **6**, 1426 (1980).
- [26]. Cargill III, G. S.; Gambino, R. J. e Cuomo, J. J.; IEEE Trans. Magn., MAG-10, 803 (1974).
- [27]. Dietz, G. e Klett, K.; J. Magn. Magn. Mat., **8**, 57 (1978).
- [28]. Dietz, G.; Bestgen, H. e Hungenberg, J.; J. Magn. Magn. Mat., **9**, 208 (1978).
- [29]. Dietz, G.; Bestgen, H. e Godlewsky, G.; J. Magn. Magn. Mat., **13**, 71 (1979).
- [30]. Riveiro, J. M.; Sánchez, M. C. e Riveiro, G.; IEEE Trans. Magn., MAG-17, **3**, 1282 (1981).
- [31]. Riveiro, J. M.; J. Magn. Magn. Mat., **27**, 119 (1982).
- [32]. Favieres, C.; Sánchez, M. C.; Aroca, C.; Lopez, E. e Sanchez, P.; J. Magn. Magn. Mat., **140-144**, 591 (1995).
- [33]. Pérez, L.; De Abril, Ó.; Sánchez, M. C.; Aroca, C.; López, E. e Sánchez, P.; J. Magn. Magn. Mat., **215-216**, 337 (2000).
- [34]. Sonnberger, R.; Bestgen, H. e Dietz, G.; Z. Phys. B – Condensed Matter **56**, 289 (1984).
- [35]. Tochitskii, T. A.; Nemtsevich, L. V. e Sheleg, M. U.; Russ. J. Electrochem. **31** (12), 1321 (1995).
- [36]. Ruythooren, W.; De Boeck, J. e Celis, J.-P.; J. Electrochem. Soc. **151** (5), c315 (2004).
- [37]. Cebollada, F.; González, J. M.; de Julián, C. e Suriñach, S.; Phys. Rev. B **56** (10), 6056 (1997).
- [38]. Andricacos, P. C.; Interface **8** (1), 32 (1999).

- [39]. Romankiw, L. T. e Palumbo, T. A.; *Electrodeposition Technology, Theory and Practice*, ed. L.T. Romankiw e D. R. Turner, The Electrochemical Society, Pennington, NJ., p13 (1988).
- [40]. Searson, P. C. e Moffat, T. P.; *Critical Rev. Surf. Chem.* **3**, 171, (1994).
- [41]. O’Keeffe, A. P.; Kasyutich, O. I.; Schwarzacher, W.; de Oliveira, L. F. S. e Pasa, A. A.; *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1002, (1998).
- [42]. Seligman, L.; Sartorelli, M. L.; Pasa, A. A.; Schwarzacher, W. e Kasyutich, O. I.; *J. Magn. Magn. Mat.* **226**: 752-753 Part I Sp.Iss SI (2001).
- [43]. Luiz Felipe de Oliveira Martins, *Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n Monocristalino*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (1996).
- [44]. Maximiliano Luiz Munford, *Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n Monocristalino*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (1998).
- [45]. dos Santos Filho, S. G.; Martins, L. F. O.; D’Ajello, P. C. T.; Pasa, A. A. e Hasenack, C. M., *Microeletronic Engineering*, **33**, 65 (1997).
- [46]. Pasa, A. A. e; *Phys. Stat. Solid. A* **173**: (1) 73 (1999).
- [47]. D’Ajello, P. C. T.; Munford, M. L. e Pasa, A. A.; *Jounal of Chemical Physics*, **111**, 4667 (1999).
- [48]. Munford, M. L.; Sartorelli, M. L.; Seligman, L. e Pasa, A. A.; *Journal of Electrochemical Society*, **149** (5), C274 (2002).
- [49]. Pasa, A. A.; Munford, M. L.; Voltolini, E.; Seligman, L.; Sardela, M. e Sartorelli, M. L.; *Proceeding of the Magnetic Materials, processes and devices VI. The Electrochemical Society*, **2000**, 137 (2001).
- [50]. Da Silva, R. C.; Sartorelli, M. L.; Sardela, M. e Pasa, A. A.; *Phys. Stat. Solid. A*, **187**: (1), 85-89 (2001).
- [51]. Sartorelli, M. L.; Schervenski, A. Q.; Delatorre, R. G.; Klauss, P.; Maliska, A. M. e Pasa, A. A.; *Phys. Stat. Solid. A*, **187**: (1), 91-95 (2001).
- [52]. Munford, M. L.; Seligman, L.; Sartorelli, M. L.; Voltolini, E.; Martins, L. F. O.; Schwarzacher, W. e Pasa, A. A.; *J. Magn. Magn. Mat.*; **226**, 1613-1615 Part 2 Sp. Iss. 2001.

- [53]. Oskam, G. e Searson, P. C.; J. Electrochem. Soc., **147**, 2199 (2000).
- [54]. Allongue, P.; Souteyrand, E.; J. Electroanal. Chem.; **286**, 217 (1990).
- [55]. Budevski, E.; Staikov, G. e Lorenz, W. J. em *Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH New York (USA) 1996.
- [56]. Djokić, S. S.; J. Electrochem. Soc.; **146** (5), 1824 (1999).
- [57]. Fukunaka, Y.; Aikawa, S. e Asaki, Z.; J. Electrochem. Soc., **141**, 1783 (1994).
- [58]. Herreros, J.; García Arribas, A. e Barandiarán, J. M.; Solid. Stat. Ionic.; **63-65**, 762 (1993).
- [59]. Morel, S.; Schmittbuhl, J.; López, J. M. e Valentin, G.; Phys Rev. E **58**, 6999 (1998).
- [60]. López, J. M. e Schmittbuhl, J.; Phys Rev. E **57**, 6405 (1998).
- [61]. Brú, A.; Pastor, J. M.; Feraud, I.; Brú, I.; Melle, S. e Berenguer, C.; Phys. Rev. Lett. **81**, 4008 (1998).
- [62]. He, Y.-L.; Yang, H.-N.; Lu, T.-M. e Wang, G.-C.; Phys. Rev. Lett. **69**, 3770 (1992).
- [63]. Tong, W. M.; Williams, R. S.; Yanase, A.; Segawa, Y. e Anderson, M. S.; Phys. Rev. Lett. **72**, 3374 (1994).
- [64]. Yang, H.-N.; Wang, G.-C. e Lu, T.-M.; Phys. Rev. Lett. **73**, 2348 (1994).
- [65]. You, H.; Chiarello, R. P.; Kim, H. K. e Vandervoort, K. G.; Phys. Rev. Lett. **70**, 2900 (1993).
- [66]. Jeffries, J. H.; Zuo, J.-K. e Craig, M. M.; Phys. Rev. Lett. **76**, 4931 (1996).
- [67]. Iwamoto, A.; Yoshinobu, T. E Iwasaki, H.; Phys. Rev. Lett. **72**, 4025 (1994).
- [68]. Schmidt, W. U.; Alkire, R. C. e Gewirth, A. A.; J. Electrochem. Soc. **143**, 3122 (1996).
- [69]. Mendez, S.; Andreasen, G.; Schilardi, P.; Figueroa, M.; Vázquez, L.; Salvarezza, R. C. e Arvia, A. J.; Langmuir **14**, 2515 (1998).
- [70]. Meakin, P.; *Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998).
- [71]. Family, F. e Vicsek, T.; J. Phys. A **18**, L75 (1985).

- [72]. Cullity, B. D., *Element of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, (1956).
- [73]. Chu, W. K.; Mayer, J. W. e Nicolet, M. A.; *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, London (1998).
- [74]. Doolittle, L. R.; Nucl. Instrum. Meth. **B9**, 344 (1985).
- [75]. Flanders, P.J.; J. Appl. Phys. **63**, 3940 (1988).
- [76]. O'Grady, K.; Lewis, V. G. e Dickson, D. P. E.; J. Appl. Phys.; **73** (10), 5608 (1993).
- [77]. Sokolov, A. V.; *Optical Properties of Metals*, American Elsevier Publishing Company, Inc. New York (1967).
- [78]. Panina, L. V. e Mohri, K.; Appl. Phys. Lett.; **65** (9), 1189 (1994).
- [79]. Beach, R. S. e Berkowitz, A. E.; Appl. Phys. Lett.; **64**, 3652 (1994).
- [80]. Favieres, C.; Aroca, C.; Sánchez, M. C.; Rao, K. V. e Madurga, V.; J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 224 (1999).
- [81]. Ahn, S. J.; Kim, C. G.; Park, C. G. e Yu, S.C.; Mater. Sci. Eng. A **304**, 1026 (2001).
- [82]. Blanco, J. M.; Zhukov, A.; Chen, A. P.; Cobeno, A. F.; Chizhik, A. e Gonzalez, J.; J. Phys. D: Appl. Phys, **34**, L31 (2001).
- [83]. Brunetti, L.; Tiberto, P.; Vinai, F. e Chiriac, H.; Mater. Sci. Eng. A **304**, 961 (2001).
- [84]. Knobel, M. e Pirota, K. R., J. Magn. Magn. Mater. **242-245**, 33 (2002).
- [85]. Pirota, K. R.; Schoenmaker, J.; Sartorelli, M. L.; Knobel, M.; Gutierrez, J. e Barandiaran, J. M.; Mater. Sci. Forum, **302-303**, 229 (1999).
- [86]. Sommer, R. L. e Chien, C. L.; Appl. Phys. Lett.; **67**, 3346 (1995).
- [87]. Vázquez, M.; J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 693 (2001).
- [88]. Panina, L. V.; Mohri, K.; Ushiyama, T.; Noda, M. e Bushida, K.; IEEE Trans. Magn. **31**, 1249 (1995).
- [89]. Beach, R. S.; Smith, C.; Platt, C. L.; Jeffers, F. e Berkowitz, A. E.; Appl. Phys. Lett. **68**, 2753 (1996).
- [90]. Kurlyandskaya, G. V.; Barandiarán, J. M.; Gutierrez, J., Garcia, D.; Vázquez, M. e Vaskovkiy, V. O.; J. Appl. Phys. **85**, 5438 (1999).

- [91]. Sinnecker, J. P.; Knobel, M.; Pirota, K. R.; Gracia, J. M.; Asenjo, A. e Vázquez, M.; J. Appl. Phys. **87**, 4825 (2000).
- [92]. Chen, C.; Luan, K. Z.; Liu, Y. H.; Mei, L. M.; Guo, H. Q.; Shen, B. G. e Zhao, J. G.; Phys. Rev. B **54**, 6092 (1996).
- [93]. Guo, H. Q.; Kronmuller, H.; Dragon, T.; Cheng, Z. H. e Shen, B. G.; J. Appl. Phys. **89**, 514 (2001).
- [94]. Knobel, M.; Sánchez, M. L.; Gómez-Polo, C.; Hernando, A.; Marín, P. e Vázquez, M.; J. Appl. Phys. **79**, 1646 (1995).
- [95]. Landau L. D.; Lifshitz E. M. e Pitaevskii L. P.; *Electrodynamics of Continuous Media – Course of Theoretical Physics*: Vol 8 (Butterworth-Heinemann Ltd – Linacre House, Jordan Hill, Oxford, England, 1995), 2nd ed.; p. 208.
- [96]. Vinícius C. Zoldan, Estudo em andamento no LFFS.
- [97]. Jurado, R. M.; González, J. A. E Riveiro, J.M.; J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 246 (1999).
- [98]. Schlömann E.; J. Appl. Phys. **41** (4), 1617 (1970).
- [99]. Zhao, Y. –P; Palasantzas G.; Wang, G.-C. e De Hosson, J. Tb. M.; Phys. Rev. B **60** (2), 1216 (1999).
- [100]. Da Silva, R. C.; dos Santos, E. M.; Sartorelli M. L., Sinnecker, J. P., Gündel, A., Sommer R. L. e Pasa, A. A.; J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 1460 (2004).
- [101]. Nuding, M.; Lamparter, P. E Steeb, S.; Z. Naturforsch. **53a**, 841 (1998).
- [102]. Li, M.; Wang, G. –C. e Min, H. –G.; J. of Appl. Phys. **83** (10), 5313 (1998).
- [103]. Chiriac, H. e Óvári, T. A.; IEEE. Trans. Magn. **38**, 3057 (2002).
- [104]. Garcia, J. M.; Sinnecker, J. P., Asenjo, A. e Vázquez, M.; J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 704 (2001).
- [105]. Yang, H. –N.; Zhao, Y. –P.; Wang, G. –C. e Lu, T. –M.; Phys. Rev. Lett. **76**, 3774 (1996).
- [106]. Schwoebel, R. L.; J. Appl. Phys. **40** (2), 614 (1969).